

Elektrochemische Studien am Acetylen.

I. Mittheilung:

Kathodische Depolarisation

von

Dr. Jean Billitzer.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. November 1901.)

Einleitung.

Sehr alt und sehr zahlreich sind die Versuche, welche darauf hinzielen, chemische Radicale durch Wasserstoff, Sauerstoff, Halogen etc., die auf elektrochemischem Wege dargestellt werden, zu ersetzen oder in andere Radicale überzuführen. Weniger untersucht wurde die Fähigkeit ungesättigter Körper, elektrochemische Radicale zu addieren; und um einen solchen Fall eingehender zu studieren, wurde das Acetylen, welches als Typus eines ungesättigten Körpers dienen kann und das, wie Berthelot's grundlegende Arbeiten gezeigt haben, einen Weg eröffnet, zu den verschiedensten organischen Körpern zu gelangen, zur Untersuchung herangezogen, da es vermöge seiner Reactionsfähigkeit und seiner nicht unerheblichen Löslichkeit in Wasser und in wässrigen Lösungen der electrolytischen Einwirkung verschiedener Agentien leicht zugänglich gemacht werden kann. Und es bietet das Studium derartiger Prozesse noch den weiteren Vortheil, uns Aufschluss über die freie Energie der betreffenden Kohlenstoffradicale zu geben, und einen Weg zur Darstellung bestimmter Producte in quantitativer Stromausbeute zu eröffnen.

Um die Verhältnisse kennen zu lernen, unter welchen letzteres zu erwarten ist, bediente ich mich der Methode der Bestimmung der Zersetzungsspannungen, die von Leblanc¹ angegeben, von Nernst² und seinen Schülern weiter ausgearbeitet worden ist und die bekanntlich auf der Thatsache fußt, dass jedem Ion eine bestimmte charakteristische Entladungsspannung zukommt, unterhalb welcher es sich nicht abscheiden kann. Beginnt man also die Elektrolyse mit niederem Potentiale und steigert dasselbe allmählich, so werden sich unterhalb der Zersetzungsspannung keine Ionen abscheiden können; die Stromleitung kann höchstens durch den Reststrom erfolgen und nimmt die ihm entsprechenden minimalen Werte an. Ist aber der Zersetzungspunkt erreicht, so können sich die Ionen entladen, und die Stromintensität beginnt rasch mit dem Potentiale zu steigen.

Versinnlicht man sich diesen Vorgang durch eine graphische Darstellung, indem man etwa das Potential auf die Abscissenaxe, die zugehörigen Stromstärken auf die Ordinatenaxe aufträgt, so erhält man eine Curve, die bis zum Zersetzungspunkte ganz langsam ansteigt, dann aber eine mehr oder minder scharfe Richtungsänderung aufweist (vgl. Fig. 2, Curve 1).

Diese für jedes Ion charakteristische Curve gewinnt aber eine andere Gestalt, wenn in der Lösung ein Stoff vorhanden ist, mit welchem das Ion eine primäre Reaction zu liefern vermag. Ist nämlich die Arbeit, welche zur Herbeiführung dieser Reaction geleistet werden muss, geringer als die, welche zur freien Abscheidung des Ions verbraucht wird, mit anderen Worten: bedarf es eines geringeren Druckes, um das Ion seiner Verbindung zuzuführen, als um es frei abzuschneiden, so wird es schon bei niederem Potentiale von dem »Depolarisator« aufgenommen, der Strom beginnt bei geringeren Spannungen durch die Zelle zu fließen und die Curve weist schon unterhalb des Zersetzungspunktes eine Richtungsänderung auf.

Umgekehrt kann man wieder aus dem Auftreten einer derartigen »Depolarisation« mit Sicherheit auf den Eintritt einer

¹ Z. phys. chem., 8, 299, 1891; 12, 333 1892.

² Ber., 30, 1547, 1897.

primären Reaction zwischen Ion und Depolarisator schließen und wird gleichzeitig in den Stand gesetzt, die Anzahl der entstehenden Reactionsproducte anzugeben, indem aus analogen Gründen für jeden einzelnen Körper, welcher bei der Elektrolyse gebildet wird, eine Discontinuität¹ der Stromcurve zu beobachten sein muss. Gleichzeitig eröffnet sich uns die Kenntnis der Bedingungen, unter welchen sich die gewünschte Reaction quantitativ abspielt.

Leitet man nämlich die Elektrolyse bei einem Potentiale ein, welches oberhalb des ersten, unterhalb des zweiten Knickpunktes liegt, so kann der Strom in der Zelle naturgemäß nur durch die Abspiegelung der Reaction, welche dem ersten Stromsprunge entspricht, geleitet werden und es wird ein einziges Product in quantitativer Stromausbeute erhalten; bei höherer Spannung aber wird meist ein Gemisch verschiedener Substanzen, deren Mengenverhältnisse in jedem speciellen Falle verschieden sein werden, resultieren.

Zu diesen Vortheilen vor den rein chemischen Methoden gesellt sich aber ein Nachtheil. Arbeitet man nämlich bei so niederen Potentialen, so lässt sich die Stromdichte nicht über ein bestimmtes Maximum steigern; die Reaction verläuft quantitativ, schreitet aber sehr langsam vor.

Versuchsanordnung.

Zur Bestimmung der Entladungspotentiale bediente ich mich einer Versuchsanordnung, die im Wesen schon von Dony-Hénault² beschrieben wurde, aber einige bequeme Abänderungen zeigt.

Der Strom, welcher die Zelle passiert, wird der Stromquelle I (als welche ein Bleiaccumulator verwendet wurde) mit Hilfe einer Brücke aus Widerstandsdraht (als welche die handliche Brückenwalze benützt wurde) regulierbar entnommen, zur Elektrode A (aus Platinblech) geführt und von der Messelektrode B (Spitze aus Platin, respective anderen

¹ Des knapperen Ausdrucks wegen wird immer von einer Discontinuität oder einem Knicke etc. die Rede sein, doch sind die Curven thatsächlich continuierlich, und ein scharfer Knick ist nur die Folge einer Extrapolation.

² Zeitschrift für Elektrochemie, 6, 533.

Metallen) durch ein Galvanometer (im Nebenschlusse) G , dessen Empfindlichkeit durch Änderung des Widerstandes W reguliert wurde, zurückgeleitet.

Als Galvanometer bediente ich mich eines Desprez-d'Arsonval von der Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-8}$; die Ablesung geschah durch Fernrohr und Scala.

Das Potential der Messelektrode wurde in den meisten Fällen gegen eine Wasserstoffelektrode C , welche in die gleiche Lösung tauchte und von einem langsamen Wasserstoff-

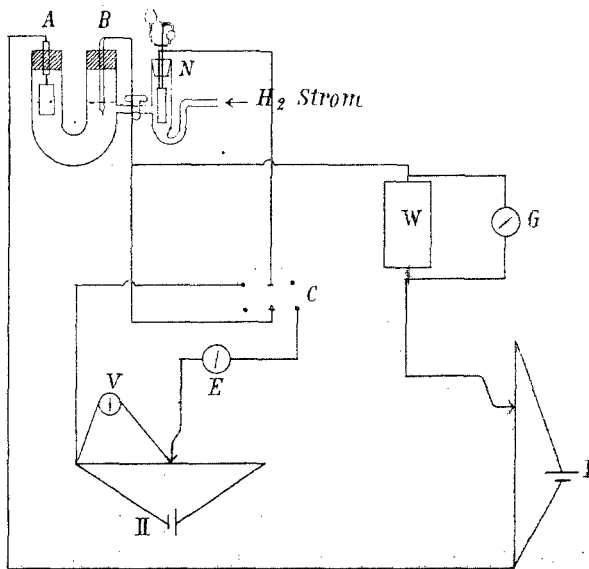


Fig. 1.

I und II Accumulatoren.

 E Nullinstrument.

A Elektrode.

 V Präzisions-Voltmeter.

B Messelektrode.

 G Galvanometer.

N Normalelektrode.

 W regulierbarer Widerstand.

C Commutator.

stromen gespült wurde, gemessen, seltener gebrauchte ich die Calomel-Elektrode. Die Bestimmung geschah nach der Compensationsmethode, indem die Leitung von N durch den Commutator C zum Nullinstrumente E (ein Millivoltmeter), von da zur Brücke und nach B zurückgeleitet wurde. Wenn E auf Null

einspielt, gibt das Präcisionsvoltmeter V die Spannung zwischen B und C direct an.

Bei jeder Messung wurden zuerst die Zersetzungspunkte des Lösungsmittels bestimmt, sodann Acetylen bei B eingeleitet und die Bestimmung wiederholt.

Das Acetylen wurde aus Calciumcarbid und Wasser hergestellt und sorgfältig durch eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in verdünnter Schwefelsäure und durch NaOH gewaschen.

Kathodische Depolarisation des Acetylens an platinirten Platinelektroden.

A. In Alkalien.

In alkalischer oder ammoniakalischer Lösung verhält sich Acetylen an der Kathode indifferent gegen Elektroden von blankem Platin und Nickel, führt aber bei der Verwendung platinirter Platinelektroden eine sehr deutliche Depolarisation herbei, welche dieselben Knickpunkte aufweist, gleichgiltig, ob NH_4OH , NaOH oder KOH als Elektrolyt dient.

Beispielsweise sei hier für jedes dieser Lösungsmittel je eine von vielen Messungsreihen angeführt. Unter Colonne I sind die Potentialdifferenzen gegen eine Wasserstoffelektrode, welche in die gleiche Lösung tauchte, unter Colonne II die Stromstärken in Scalentheilen des Galvanometerausschlages angegeben.

Bei der Ausführung der Messungen erwies es sich als angezeigt, den Hahn zwischen B und C (der Messungs- und Wasserstoffelektrode) geschlossen zu halten; die geringe Leitung durch die Feuchtigkeitsfäden genügte vollkommen, und es ließ sich eine Beeinflussung des Potentials der Wasserstoffelektrode auf diese Weise sicher vermeiden. Die hiedurch verursachte Änderung des Widerstandes zwischen B und C bleibt wesenslos, da die Spannung mit Hilfe der Compensationsmethode im stromlosen Zustande gemessen wird.

Tabelle I.

 C_2H_2 in KOH (hiez u Fig. 2).

	I <i>E</i>	II <i>J</i>
+ gegen die H_2 -Elektrode	0·85	0·9
	0·8	1·0
	
	0·68	4·1
	0·6	7·9
	0·53	11
	0·45	15
	0·37	19
	0·28	23·4
	0·18	28·8
	
	0·13	32
	0·1	37
	0·06	42·2
0·01	48	
-	0·02	53
	
	0·05	65
	0·06	80

An den punktierten Stellen weist die Zunahme der Stromstärke einen Sprung auf.

Zur Vermeidung zu großer Galvanometeraus schläge wurde bisweilen in einer Messungsreihe die Empfindlichkeit des Galvanometers geändert, die Stromintensität für zwei bekannte Punkte mit geänderter Empfindlichkeit nachgemessen und die höheren Zahlen danach berechnet. Oder es wurde auch häufig von einem bestimmten Potentiale ab der Maßstab von *J* geändert und diese Änderung bei der graphischen Darstellung berücksichtigt.

Tabelle II.

C_2H_2 in NaOH.

	I E	II J
+ gegen die H_2 -Elektrode	0·9	0·8
	0·8	1·0
	0·74	1·2
	0·7	4·0
	0·6	10·3
	0·48	16·0
	0·35	25·2
	0·22	32·8
	0·2	34·0
	0·16	36·2
	0·12	42·9
	0·1	47
	0·02	62
	0·0	66
	0·01	68
	0·02	74
	0·03	80

Tabelle III.

C_2H_2 in NH_3 (1 normal).

	I E	II J
	0·8	0·04
	0·75	0·05
	0·7	1·2
	0·6	2·3
	0·5	4·0
	0·35	6·0
	0·23	7·2
	0·15	8·0
	0·09	11·5
	0·0	17·0

Zeichnet man die angeführten Zahlen graphisch in der Weise auf, dass die Spannungen auf der Abscisse (in Volts), die Stromintensitäten auf der Ordinate (in Scalentheilen des Galvanometeraussschlages) aufgetragen werden, so erhält man Curven, die vollständig gleich laufen, übereinstimmende Knickpunkte bei 0·75, 0·15 und $-0·01$ bis $-0·04$ aufweisen und sich nur durch verschiedene Neigung der Äste voneinander unterscheiden; es braucht daher nur eine angeführt zu werden.

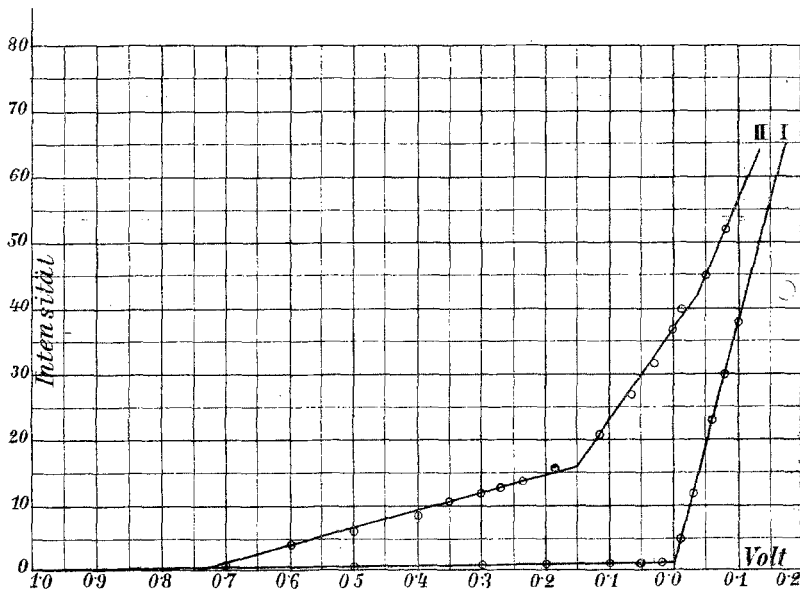


Fig. 2.

I. KOH
 II. KOH + C₂H₂ } Elektrode: platinierter Platinspitze.

B. In Säuren.

Untersucht man das kathodische Verhalten des Acetylens in Säuren unter Anwendung einer platinierter Platinspitze, so findet man hier dieselben Verhältnisse wieder. Tabelle IV, in welcher beispielsweise die Beobachtungen in 1 normale Schwefelsäurelösung zusammengefasst sind, gibt davon ein Bild.

Tabelle IV.

C₂H₂ in SH₂O₄.

<i>E</i>	<i>J</i>
0·9	0·05
0·8	0·05
·····	·····
3·7	1·0

<i>E</i>	<i>J</i>
0·6	4·1
0·5	6·5
0·4	9·0
0·35	10·8
0·3	12·2
0·27	12·9
0·23	14·0
0·18	15·5
.....	
0·12	20·5
0·07	27
0·03	32
0·0	37
-0·02	40
-0·05	44·5
-0·08	52

Unstetigkeit tritt an den punktierten Stellen auf; die der Tabelle entsprechende Curve entspricht vollkommen der Fig. 2 (S. 8). Die Producte sind wie dort Äthylen, Äthan, endlich Wasserstoff.

Discussion der Curve.

Die Wasserstoffelektrode fungiert als Lösungselektrode, wie es die Theorie verlangt, denn es ist ja der Druck der positiven Ionen an derselben höher als im depolarisierenden Medium, ihr Potential muss daher gegen die Messelektrode negative Werte annehmen.

In den Tabellen und der Figur sind der Einfachheit halber nur die Potentialdifferenzen zwischen Mess- und Wasserstoffelektrode angegeben; will man das Potential der Messelektrode berechnen, so ist noch zu berücksichtigen, dass die Wasserstoffelektrode in Normal-Alkali das Potential $-0\cdot8$ Volt annimmt, welcher Wert also noch zu subtrahieren ist.

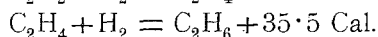
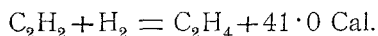
Den drei Knicken entsprechend müssen wir das Auftreten dreier verschiedener Körper bei der Elektrolyse erwarten, und es erschien von vornherein wahrscheinlich, dass dem ersten Knickpunkte die Bildung des Äthylens, dem zweiten die des Äthans, dem dritten endlich die Entwicklung freien Wasserstoffes entspräche. Diese Vermuthung wurde durch die Analyse vollkommen bestätigt. Arbeiten wir also innerhalb des Intervalles zwischen den zwei ersten Knickpunkten (d. h. zwischen 0·75 und 0·15 Volt), so ist die Bildung des Äthans und das Auftreten freien Wasserstoffes ausgeschlossen; zwischen dem zweiten und dritten Knickpunkte (also zwischen +0·15 und -0·05 Volt) erhalten wir ein Gemisch der zwei ersten Producte (Äthylen und Äthan), bei noch höherem Potentiale ein Gemisch derselben mit freiem Wasserstoff.

Die quantitative Zusammensetzung der Reactionsproducte hängt in erster Linie von der Bildungsgeschwindigkeit derselben ab, für die uns die Neigung der Curve, beziehungsweise das Verhältnis der Zunahme der Neigung nach dem Knicke zu ihrer ursprünglichen Neigung ein ungefähres Maß an die Hand gibt. Der stromleitende Vorgang besteht ja darin, dass die positiven Ionen bei ihrer Verbindung mit dem Depolarisator von dem elektrischen in den unelektrischen Zustand übergehen. Je begieriger der Depolarisator dieselben aufnimmt, d. h. je größer die Reactionsgeschwindigkeit bei der Reduction ist, umso größer wird die Zahl der aufgenommenen H-Ionen sein, umso schneller wird diese Zahl und also die Stromintensität mit dem Potentiale zunehmen. Und es ist vielleicht damit ein Weg gegeben, bei wechselnder Concentration des Depolarisators, die Reactionsgeschwindigkeit und die Ordnung der Reaction auf einfache Weise zu ermitteln. Über diesbetreffende Messungen wird anderenorts näher berichtet werden.

In zweiter Linie hängt das Verhältnis der gebildeten Producte von der Wahl des Potentials ab, welches festgehalten wird, indem die Erhöhung desselben die Bildung der höher auftretenden Producte begünstigt.

Vergleichen wir die Zahlen für die kathodische Depolarisation von Äthylen und Acetylen: 0·15 und 0·75, so finden wir die viel größere Additionsfähigkeit des letzteren in der viel

größeren freien Energie des Systems Acetylen—Wasserstoff gegenüber dem System Äthylen—Wasserstoff ausgedrückt. Betrachtet man das Verhältnis der Gesamtenergie dieser Systeme und benützt hiezu die von Thomson angegebenen Zahlen,¹ so erhält man für:



Die Reihenfolge der Größen für Gesamt- und freie Energie ist dieselbe, das Verhältnis aber verschieden; daraus folgt eine Verschiedenheit der Temperaturcoefficienten, welche eine Näherung der zwei Knickpunkte zueinander (nach links) mit ansteigender Temperatur bedingt; bei einer bestimmten (allerdings sehr hohen) Temperatur müssen beide in einen einzigen übergehen. Bei noch höherer Temperatur ist ihre Reihenfolge verkehrt, d. h. Äthylen zerfällt unter Bildung von Acetylen und Wasserstoff.

Quantitative Bestimmungen.

Besitzen die besprochenen Knickpunkte aber thatsächlich die ihnen zugeschriebene Bedeutung, so muss es gelingen, innerhalb der betreffenden Potentialgrenzen Acetylen mit quantitativer Stromausbeute in Äthylen, beziehungsweise in ein Gemisch von Äthylen und Äthan, endlich von Äthylen, Äthan und Wasserstoff überzuführen.

Die Erfüllung dieser Consequenz ist leicht experimentell zu prüfen, und es wurde zu diesem Zwecke ein Silbervoltmeter in den Stromkreis der elektrolytischen Zelle eingeführt, die Menge des theoretisch abgeschiedenen Wasserstoffes aus dem Gewichte des abgeschiedenen Silbers berechnet, die gewonnenen Gase der quantitativen Analyse unterworfen.

Um ein constantes Potential bei der Elektrolyse zu erreichen, wurde die Göttinger Straßenleitung von 220 Volt als Stromquelle benützt, welcher durch Einschaltung einer Reihe von Glühlampen die gewünschte Spannung entnommen wurde. Das Potential wurde stets gegen eine dritte Elektrode gemessen;

¹ Ostwald, Lehrbuch, II, 1, 374 ff.

als Kathode statt der Spitze aus platiniertem Platin natürlich eine Platte aus dem gleichen Materiale verwendet.

Die gewonnenen Gase wurden erst mittels AgNO_3 in ammoniakalischer Lösung vom beigemengten Acetylen vollständig befreit, dann wurde das Äthylen durch Absorption über rauchender Schwefelsäure bestimmt, das verbleibende Gasgemenge mit überschüssigem Sauerstoff vermischt und in der Explosionspipette verbrannt; die hiebei gebildete Kohlensäure wurde durch Absorption über KOH, das gebildete Wasser aus den Volumdifferenzen berechnet, womit die nöthigen Daten zur Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung des Gasgemisches an C_2H_4 , C_2H_6 und H_2 gegeben waren.

Von den zahlreich ausgeführten Bestimmungen seien hier je ein Beispiel für die drei charakteristischen Fälle angeführt.

Lösung: 1normales NH_4OH .

Elektrode: Platinirtes Platinblech.

I. Potential -0.3 gegen die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung.

Abgeschiedenes Silber	0.2143 g,
entsprechend	0.0019855 g Wasserstoff
oder	22.09 cm^3 gebildeten Äthylens.

Gefunden: 21.95 cm^3 Äthylen,
0 Äthan,
0 Wasserstoff,

entsprechend einer Stromausbeute von 99.3% an Äthylen.

Bei der Bestimmung der Ausbeute muss das Volumen des in Lösung gegangenen Äthylens wegen dessen nicht unerheblichen Löslichkeit in Rechnung gezogen werden; da sich das Äthylen infolge der äußerst geringen Stromdichte sehr langsam bildet und lange in Berührung mit der Lösung bleibt, ist diese stets als gesättigt zu betrachten, wovon man sich durch Verwendung sehr verschieden großer Flüssigkeitsvolumina leicht überzeugt; als eine an Äthylen gesättigte Flüssigkeit in Anwendung gebracht wurde, war die Ausbeute an freiem Äthylengas quantitativ.

II. Potential -0.1 gegen die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung.

Abgeschiedenes Silber	0.2982 g	}	Wasserstoff.
entsprechend	0.002763 g		
oder	30.74 cm ³		
<hr/>			
Gefunden: Äthylen	12.0		
Äthan	9.2		
Wasserstoff	—		

entsprechend einem Volum von 30.4 Wasserstoff
und einer Stromausbeute von 98.9%,

und zwar an:

Äthylen	39.0%
Äthan	59.9%
Wasserstoff	0

Für die gelösten Gase gelten hier natürlich die gleichen Betrachtungen.

III. Potential 1 Volt.

Abgeschiedenes Silber	0.8086 g,	}	Wasserstoff.
entsprechend	0.007492 g		
	83.35 cm ³		
<hr/>			
Gefunden: Äthylen	9.2 cm ³ ,	entsprechend	9.2 H ₂ ,
Äthan	9.6 cm ³	»	19.2
Wasserstoff	53.8 cm ³	»	53.8

Entsprechend Wasserstoff 82.2 cm³
und einer Stromausbeute von . . . 98.6%,

und zwar an:

Äthylen	10.8%
Äthan	22.5%
Wasserstoff	63 %

Verwendung anderer Elektroden.

In den bisher besprochenen Fällen hatten wir immer platinirtes Platin als Kathodenmetall benützt. Ersetzt man

Tabelle V.

Inormale Schwefelsäure, blanke Platinelektroden.

<i>E</i>	<i>J</i> in reiner Schwefelsäure	<i>J</i> nach dem Durchleiten von Acetylen
0·18	1	1
0·1	1·5	1·5
0·02	1·8	1·8
0·01	20	—
0·018	50	4
0·025	70	—
0·03	—	6
0·045	—	9
0·06	—	15
0·07	—	21
0·08	—	30

dies durch blankes Platin oder andere Metalle, so gewinnen die Erscheinungen eine ganz andere Gestalt.

Arbeitet man z. B. mit blankem Platin, so übt das Acetylen bei dem Durchleiten keine Depolarisation aus; vielmehr zeigt es sich, dass die Zersetzungsspannung des Wasserstoffes erhöht wird, wofür Tabelle V und Figur 3 ein Bild geben.

Statt einer Erniedrigung des Zersetzungspunktes, wie sie einer Depolarisation entspräche, oder einer Constanz derselben, falls keine oder eine secundäre Reaction sich abspielt, sehen wir eine Erhöhung des Entladungspotentials eintreten.

Da sämtliche chemische Vorgänge, die wir kennen, zu anderen Erscheinungen führen, müssen wir andere als chemische Prozesse zur Erklärung dieses überraschenden Verhaltens herbeiziehen.

So wissen wir, dass eine Erhöhung des Entladungspotentials durch Verminderung der Ionenconcentration hervorgerufen werden kann. In der Lösung könnte eine solche Concentrationsverminderung erfolgen, wenn das Acetylen mit Wasserstoffionen in Reaction träte. Wir haben gesehen, dass dies nicht der Fall sein kann, wohl aber kann eine Verminderung der Ionenconcentration erfolgen, wenn das Acetylen die Beladung der Elektrode mit Wasserstoffionen hindert. Ist aber die Ionenconcentration in der Elektrode geringer

geworden, so wird ein höheres Potential beansprucht, um den Partialdruck des Wasserstoffes auf eine Atmosphäre zu heben, die Entladungsspannung steigt also an.

Da sich platinirtes Platin vom blanken nur durch größere Oberfläche unterscheidet, muss dieselbe Erscheinung auch bei diesem auftreten, und wir haben thatsächlich gesehen, dass auch an blankem Elektroden eine Erhöhung des Wasserstoffentladungspotentials zu beobachten war, wie aus Fig. 2 ersichtlich.¹

Nun erscheint es wahrscheinlich, dass auch andere Gase ähnliche Wirkungen ausüben müssen, und es wurde daher zur Verfolgung dieser Erscheinung eine analoge Messungsreihe mit reinem Stickstoffe, einem ganz indifferenten Gase, ausgeführt, deren Resultate aus Tabelle VI und Figur 4 ersichtlich sind. Den verwendeten Stickstoff stellte ich durch mehrmaliges Überleiten eines Gemisches von Luft und Ammoniak über glühendes Kupfer her.

Ganz analog verhielten sich ferner C_2H_4 und CO_2 .

Tabelle VI (hiezü Fig. 4).

<i>E</i>	<i>J</i> in Schwefel- säure	<i>J</i> in Schwefel- säure + N ₂
+ { 0·15	0·8	0·8
0·1	1	1·0
0·025	1·2	1·2
0·01	18	3
0·02	35	5
0·03	50	—
0·035	—	7·5
0·045	—	9·5
0·06	—	13
0·07	—	17
0·08	—	23
0·09	—	27
0·1	—	34

¹ Diese Analogie des absorbierten Wasserstoffes mit einer Lösung gewinnt noch durch die Beobachtungen von Chappuis, Wied. Ann. 12, 16, Kaiser, *ibid.*, 526 u. a. m., denen zufolge absorbiertes Wasserstoff dem Henry'schen Gesetz angenähert zu folgen scheint, an Halt.

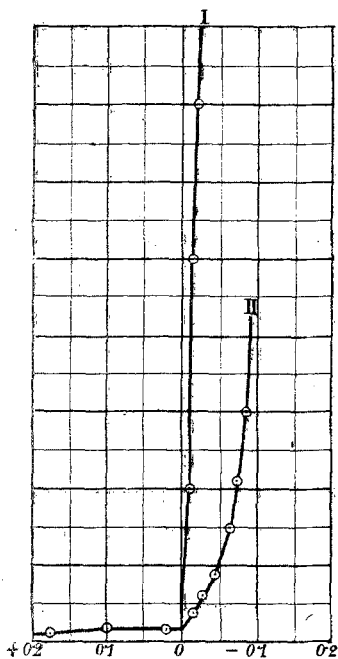


Fig. 3.

I. SH_2O_4 1 normal.
 II. $\text{SH}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$.
 Elektrode: Pt-Spitze.

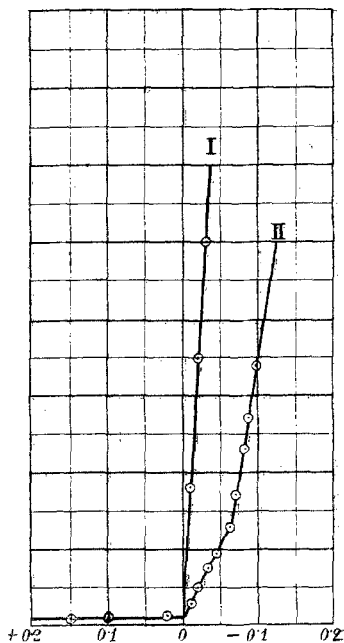


Fig. 4.

I. SH_2O_4 1 normal.
 II. $\text{SH}_2\text{O}_4 + \text{N}_2$.
 Elektrode: Pt-Spitze.

Die Parallelität der Messungsreihen V und VI, die Analogie der entsprechenden Diagramme ist in die Augen fallend.

Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob die an Quecksilber auftretende hohe Überspannung des Wasserstoffes, die nach Zehnerpotenzen von Atmosphären zählt, nicht einen Weg eröffnet, auch an glatten Elektroden in Schwefelsäure eine Reduction des Acetylen herbeizuführen.

Eine solche Depolarisation wurde in der That beobachtet. Zum Unterschiede der S. 5 ff. beschriebenen tritt sie aber durchaus nicht so deutlich und regelmäßig auf und weist nur einen Knick auf, der schwierig zu beobachten ist und mehr den Charakter von Stromstößen besitzt.

Dies erklärt sich einfach, wenn wir anticipieren, dass das Product der Reaction Äthylalkohol ist; dass somit das Acetylen nicht unmittelbar an derselben betheilig ist, sondern, dass der

Umsatz über intermediär (unter Einwirkung der Schwefelsäure) gebildeten Acetaldehyd erfolgt. Es handelt sich natürlich nur um das Auftreten von geringen Spuren Alkohol, doch ist dessen Bildung durch die Jodoformreaction, wie durch die Farbenreaction mit einer Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in verdünnter Schwefelsäure sicher nachgewiesen worden. Eine Täuschung zu vermeiden, wurde zur Controle eine gleiche Probe durchaus gleich und gleich lang mit Acetylen ohne Stromdurchleitung behandelt. Während die elektrolytische Lösung nach genügend fortgesetzter Stromdurchleitung einen feinen, aber deutlichen Niederschlag von Jodoform ergab, trat in der Controlprobe ein solcher niemals auf, und es konnte nur ein ganz schwacher Geruch nach Jodoform bemerkt werden.

Dieser chemisch interessante Fall, dass scheinbar direct Alkohol aus Acetylen entsteht und seine Auslegung, findet in der analogen Oxydation des Acetylens zu Essigsäure an blanker Platinanode in schwefelsaurer Lösung eine Stütze,¹ da diese Reaction ebenfalls über intermediär gebildetem Acetaldehyd geht, der also hier, im Entstehungszustande, an der Anode oxydiert, an der Kathode reducirt wird.

Die elektrochemische Reduction des Acetylens zu Äthylen und Äthan gelingt, wie es aus den geschilderten Versuchen erhellt, nur an platinirten Platinelektroden; es erscheint daher wahrscheinlich, dass die Elektrode den Sitz der Reaction bildet, welche sie vermöge ihres erheblichen Lösungsvermögens des Gases oder durch Katalyse begünstigt.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Acetylen übt an Kathoden aus platinirtem Platin die Functionen eines Depolarisators aus.
2. Die Producte der Depolarisation sind Äthylen und Äthan.
3. Innerhalb bestimmter Potentialgrenzen gelingt es, Äthylen in quantitativer Ausbeute aus Acetylen zu gewinnen, bei höheren Potentialen entstehen in gleicher Ausbeute Gemische von Äthylen und Äthan, endlich von Äthylen, Äthan und Wasserstoff.

¹ Zeitschrift für Elektrochemie, VII., 959 ff.

4. An Platin wird durch Einleiten von Acetylen und anderen Gasen eine Erhöhung des Entladungspotentiales von Wasserstoff bewirkt. Es wird versucht, eine Erklärung dieser Erscheinung zu geben.

5. In Schwefelsäure wird Acetylen an Quecksilberkathoden zu geringem Theile in Spuren von Alkohol übergeführt.

Eine nächste Mittheilung wird das Studium der Vorgänge an der Anode zum Gegenstande haben. Dieselben habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. A. Coehn untersucht (*Zeitschr. f. Elektrochemie*, VII, 959), der meine Aufmerksamkeit zuerst auf das Acetylen gelenkt hat und mich zur Ausführung der vorliegenden Arbeit anregte, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte, desgleichen Herrn Dr. Rothmund für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und zahlreiche anregende Besprechungen.
