

Über die Fähigkeit des Kohlenstoffes, Ionen zu bilden

von

Dr. Jean Billitzer.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Elektrolyse von Acetylensalzen.

In einer früheren Mittheilung habe ich durch Löslichkeitsbestimmungen nachgewiesen, dass Acetylen, wenngleich nur spurenweise, immerhin deutlich dissociert ist; damit war der Versuch, dessen Salze einer Elektrolyse zu unterwerfen, umso mehr nahegelegt, als es gelingt, selbst so schwer lösliche Salze wie Chlorsilber etc. zu elektrolysieren. Nun ist Acetylen-silber jedenfalls nicht schwerer löslich wie dieses; denn mit Chlorsilber tagelang geschütteltes Wasser gibt beim Durchleiten von Acetylen keine Fällung; diese Erscheinung kann der größeren Löslichkeit des, aus Acetylen-silber durch Hydrolyse entstehenden Silberhydroxydes nicht zugeschrieben werden, weil nicht die geringste alkalische Reaction auftrat.

Um aber bei der Elektrolyse klaren Verhältnissen zu begreifen und die Abscheidung von Ag^+ - und OH^- - etc. Ionen zu vermeiden, wurde es zunächst versucht, den Zersetzungspunkt von Acetylen-silber, Acetylen-kupfer etc. zu bestimmen; denn nur wenn ein anodischer Zersetzungspunkt unterhalb desjenigen der OH^- -Ionen, ja unterhalb ihrer Depolarisationsentladung durch Acetylen (durch Hydrolyse frei gemacht) gefunden werden konnte, war eine Elektrolyse möglich, sollten

nicht fremde Processe die, jedenfalls sehr geringfügigen, Erscheinungen vollkommen verdecken.

Und es gelang thatsächlich bei der Benützung eines hochempfindlichen D'Arsonval-Galvanometers, welcher im Nebenschlusse von 200 Ohm abgezweigt wurde, in Acetylensilber, Acetylenkupfer, ja in Ammoniak und Natron, durch welches Acetylen geleitet worden war, einen gemeinschaftlichen anodischen Zersetzungspunkt bei circa 0.75 Volt zu beobachten, wie aus folgenden Tabellen und Figur 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1.

Zersetzungspunkte von Ag_2C_2 .

<i>E</i>	<i>J</i>
0.3 Volt	1.8
0.4	2
0.485	2.2
0.59	3
0.72	4
.....
0.8	7
0.93	13
1.05	19
.....
1.15	26
1.2	31.5
.....
1.3	49
1.35	70

An den punktierten Stellen tritt eine Richtungsänderung der Curve auf; die extrapolierte Curve zeigt einen Knick bei 0.75, 1.09 und 1.27 Volt. (Die Potentialdifferenzen verstehen sich gegen eine Wasserstoffelektrode in derselben Lösung.)

Tabelle 2.

Cu_2C_2 .
Knickpunkte: 0·75, 1·08, 1·26.

E	J
0·3	1
0·42	2·2
0·48	2·8
0·59	4
0·69	5
0·74	5
.....	
0·8	8
0·93	14
0·99	18
1·05	21
.....	
1·13	27
1·2	32
1·25	38
.....	
1·3	49
1·35	63

Tabelle 3.

$\text{NaOH} + \text{C}_2\text{H}_2$.
Knickpunkte: 0·74, 1·08.

E	J
0·25	4
0·4	6
0·55	8
0·7	10
0·74	11
.....	
0·8	14
0·9	21
1·0	25
.....	
1·1	38
1·15	59

Der Zersetzungspunkt von 1·08 Volt entspricht den O^- -Ionen, 1·26 Volt entspricht, wie in einer weiteren Mittheilung berichtet werden wird,¹ einer Depolarisation der OH^- -Ionen durch Acetylen (welches durch Hydrolyse geliefert wird), und man ist geneigt, dem einzigen noch gemeinsamen Ione $\bar{\text{C}} \equiv \bar{\text{C}}$ den Zersetzungspunkt 0·75 zuzusprechen. Da es aber etwas gewagt erscheinen könnte, auf so schwache Indicien hin so bestimmte Folgerungen zu ziehen, wurde zur Prüfung der Angemessenheit eines solchen Schlusses der Temperaturcoefficient des anodischen Zersetzungspunktes bestimmt. Da

¹ Vergl. auch Coehn und Billitzer, Zeitschrift für Elektrochemie, VII, 681 (1901).

derselbe nämlich gegen Wasserstoff gemessen ist, muss er bei der Kenntnis des Temperaturcoefficienten nach der Helmholtz-schen Formel die sehr charakteristische Bildungswärme von Acetylen berechnen lassen, die als Kriterium für die Art der sich abscheidenden Ionen dienen kann.

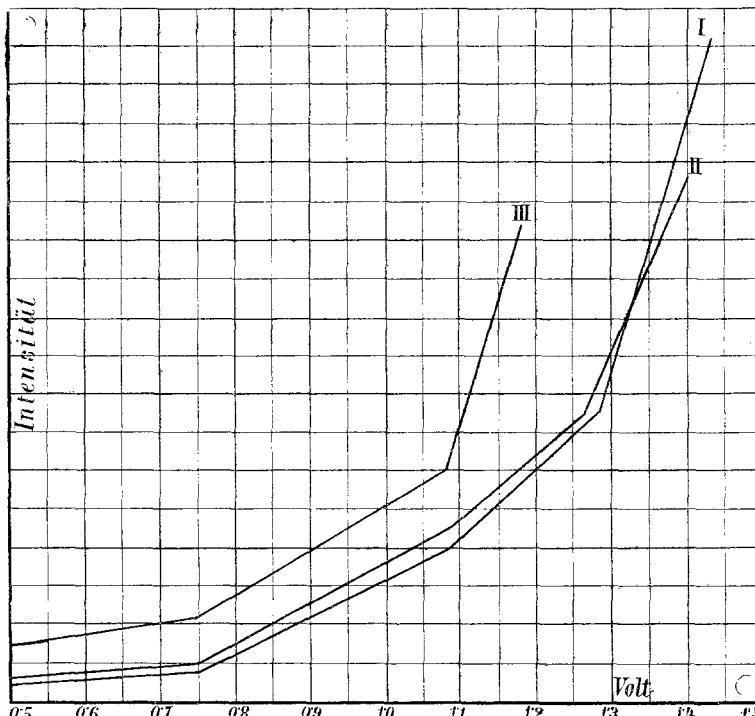


Fig. 1.

Curve I: Ag_2C_2 . Curve II: Cu_2C_2 . Curve III: $\text{NaOH} + \text{C}_2\text{H}_2$.

Wie die Figur 2 und die Tabelle 4 zeigt, war der Zersetzungspunkt bei:

$$\begin{aligned} 18^\circ &\dots\dots 0.750 \text{ Volt} \} \frac{\Delta E}{\Delta T} = 0.0062 \\ 28^\circ &\dots\dots 0.812 \quad " \quad \} \frac{\Delta E}{\Delta T} \\ 38^\circ &\dots\dots 0.871 \quad " \quad \frac{\Delta E}{\Delta T} = 0.0059. \end{aligned}$$

Der Helmholtz'schen Gleichung zufolge ist nun

$$Q = n a \left(E - T \frac{\Delta E}{\Delta T} \right),$$

wo Q die Wärmetönung der Reaction, n die Wertigkeit der Ionen, a das Arbeitsäquivalent, E die Spannung, T die absolute Temperatur bedeuten.

Für meinen Fall war

$$Q_1 = 2 \times 23073(0.78 - 296 \times 0.0062) = -48.9 \text{ Cal.}$$

$$Q_2 = 2 \times 23073(0.84 - 307 \times 0.0059) = -44.3 \text{ Cal.}$$

Um mich nicht auf eine einzelne Messungsreihe zu stützen, wiederholte ich diese Bestimmung, indem ich NaOH, durch welches Acetylen geleitet war, als Elektrolyten benützte und bei Temperaturen maß, die ein größeres Intervall umfassten.

Die Spannung wurde gegen ein Westonelement gemessen, und zwar bestimmte ich die Potentialdifferenz der Anode sowohl, wie der Wasserstoffelektrode gegen Calomel, durch Addition der einzelnen Werte. Die beobachteten Punkte wurden in ein Diagramm aufgetragen, dessen Maßstab fünfmal so groß war als in den beistehenden Figuren.

Die Zersetzungspunkte waren im zweiten Falle (Fig. 3 und Tabelle 5) bei:

$$18^\circ \dots 0.750 \text{ Volt} \quad \left. \begin{array}{l} \Delta E \\ 38^\circ \dots 0.864 \end{array} \right\} \frac{\Delta E}{\Delta T} = 0.00633$$

$$60^\circ \dots 1.022 \quad \left. \begin{array}{l} \Delta E \\ \end{array} \right\} \frac{\Delta E}{\Delta T} = 0.0066$$

und

$$Q_3 = 2 \times 23073(0.807 - 300 \times 0.00633) = -50.4 \text{ Cal.}$$

$$Q_4 = 2 \times 23073(0.943 - 321 \times 0.0066) = -54.3 \text{ Cal.}$$

Im Mittel der vier Bestimmungen $Q = -49.5 \text{ Cal.}$

Tabelle 4.

Elektrolyse von Ag_2C_2
bei 18° , 28° und 38° .

E	J
$t = 18^\circ$	
0.2	3.2
0.32	5.4
0.44	7.6
0.55	9.5

Tabelle 5.

Elektrolyse von Acetylenatrium
bei 18° , 36° und 60° .

E	J
$t = 18^\circ$	
0.3	6.0
0.5	10.0
0.6	11.9
0.7	13.9

<i>E</i>	<i>J</i>
0·6	10·3
0·65	11·3
0·7	12·2
0·75	13·0
.....
0·8	18·8
0·85	22·4
0·9	31·0
0·95	37
<i>t</i> = 28°	
0·3	5·8
0·4	7·9
0·5	9·7
0·6	11·6
0·7	13·5
0·75	14·4
0·8	15·2
.....
0·84	21·0
0·88	28·0
0·92	34·8
0·95	40·4
<i>t</i> = 38°	
0·3	6·2
0·5	10·3
0·7	14·6
0·75	15·8
0·8	16·9
0·85	17·6
.....
0·88	22·0
0·9	30·2
0·92	40·0
0·95	53·0

(Hiezu Fig. 2.)

<i>E</i>	<i>J</i>
0·74	14·7
.....
0·78	20·4
0·83	30·6
0·85	34·5
0·9	44·3
0·95	54·8
<i>t</i> = 36°	
0·3	8·2
0·5	13·5
0·7	19·0
0·8	21·8
0·83	22·6
0·85	23·1
.....
0·87	25·0
0·9	32·2
0·92	36
0·95	42
1·0	53
<i>t</i> = 60°	
0·3	9·2
0·5	15·1
0·7	21
0·9	27
0·95	28
0·98	29
1·0	29·5
.....
1·03	32·3
1·05	38·8
1·08	47
1·10	52·6

(Hiezu Fig. 3.)

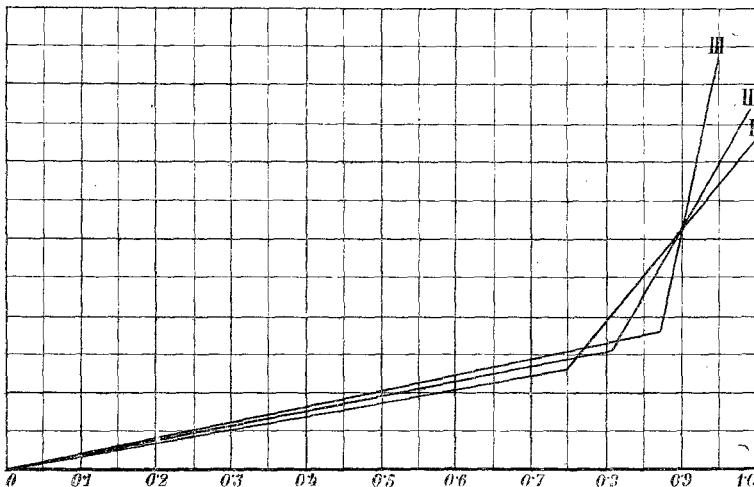


Fig. 2.

Ag_2C_2 : I bei 18° , II bei 28° , III bei 38° .

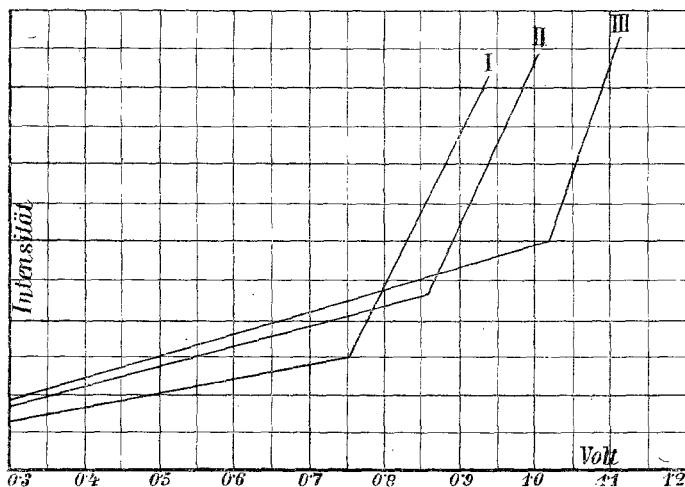


Fig. 3.

$\text{NaOH} + \text{C}_2\text{H}_2$: I bei 18° , II bei 36° , III bei 60° .

Die Übereinstimmung mit den direct gemessenen Werte -53.2 Cal.¹ ist in Anbetracht der Schwierigkeit der Messung

¹ Ostwald's Lehrbuch, II.

befriedigend und entscheidet jedenfalls für die Entladung der bisher hypothetischen Ionen $\bar{C} \equiv \bar{C}$ (deren Existenzfähigkeit ja auch im Früheren nachgewiesen wurde), da sämmtliche anderen in Frage kommenden Reactionen ganz abweichenden Wärmetönungen entsprechen würden.

Da sich also sogar die Ionen der zweiten Dissociationsstufe nachweisen lassen, wurde versuchsweise eine Elektrolyse bei 0·9 Volt (Anodenpotential) in einer Acetylensilberlösung, welche ständig mit Acetylensilber im Dunkeln geschüttelt wurde, angesetzt. Eine flotte Elektrolyse war nicht zu erwarten, da ja bei diesem Potentiale AgOH und sämmtliche anderen Salze mit Ausnahme von Ag_2C_2 von der Stromleitung ausgeschlossen sind.

Bei der Anwendung von Platinelektroden, deren Oberfläche circa 10 cm^2 betrug, war die Stärke des durchgehenden Stromes nicht über 0·0001 Ampère zu bringen;¹ dennoch gelang es mehrmals, nach einer wochenlangen Elektrolyse auf der Kathode kleine Silberkristalle, auf der Anode einen deutlichen, wenn auch nur äußerst schwachen, glatten, festhaftenden dunklen Beschlag zu erhalten. Da derselbe eine kaum wägbare Menge darstellte, konnte er nur qualitativ untersucht werden. Von Ag_2O_2 , auf welches zur Sicherheit geprüft wurde, unterschied es sich durch seine Unangreifbarkeit in NH_4Cl verd., HCl , HNO_3 verd., H_2SO_4 verd. u. dergl., dagegen verschwand er ohne Knistern und ohne einen Rückstand zu hinterlassen von der Flamme, wurde vom Chromsäuregemisch in der Hitze angegriffen, zeigte also die Reactionen der Kohle an.

Noch leichter gelingt der Versuch, wenn man die Elektrolyse in KOH , NaOH etc. ausführt, durch welches man Acetylen leitet.

In zahlreichen Versuchen wurde eine concentrirte Lösung reinsten NaOH erst längere Zeit mit dem zu benützenden Glasgefäß in Berührung belassen, bis ein weiterer Angriff des Glases nicht mehr zu befürchten war. Sodann wurde diese

¹ Hier sei bemerkt, dass unter solchen Verhältnissen das Faraday'sche Gesetz nicht genau gilt, weil der Reststrom eine vergleichbare Größe wird; es liegen analoge Bedingungen wie bei den Nernststiften vor.

Lösung durch eine etwa 1-normale ersetzt und beim Anodenpotential 0.9 Volt unter fortwährendem langsamen Durchleiten von Acetylen mehrere Tage lang elektrolysiert. Auch hier schied sich nach einiger Zeit ein äußerst fein vertheilter, dunkler Niederschlag auf der Anode ab, welcher in besonderen Fällen die von Coehn¹ beschriebenen Farben dünner Blättchen zeigte.

Bei der Untersuchung dieses Beschlages wurde mit besonderer Sorgfalt geprüft, ob wir es nicht mit einer Bedeckung der Anode mit Superoxyden, deren Entstehen durch Lösung des Glases ermöglicht wäre, zu thun haben. Eine Bestätigung dieser Vermuthung wurde aber nicht erbracht.

Vielmehr sprechen das Verschwinden des Beschlages vor der Flamme, ferner besonders der Umstand, dass der Beschlag nicht verändert wird, wenn die Elektrode nach beendeter Elektrolyse unmittelbar als Kathode zu einem neuen Versuche benützt wird, sicher gegen die Möglichkeit einer derartigen Täuschung. Die letzten, etwa noch bestehenden Zweifel werden behoben sein, wenn ich genügend große Mengen abgeschieden haben werde, um die Oxydation des Beschlages zu CO_2 nachweisen zu können. Dieser Versuch erfordert leider eine mehrere Jahre lange Elektrolyse, und so können diesbezügliche Angaben und quantitative Versuche derzeit noch nicht mitgetheilt werden.

Schlussbemerkungen.

Wir kennen nunmehr zwei Thatsachen, welche die saure Natur des Acetylens beweisen: die Löslichkeitserhöhung in Basen durch Salzbildung und die Dissociation der Acetylen-salze. Es folgt als Consequenz, dass wir in wässriger Lösung von Acetylen Anionen: $\bar{C} \equiv CH$ und $\bar{C} \equiv \bar{C}$, in Lösungen wässriger Alkalien und in Acetylen-silber-Acetylen-kupfer-lösungen: $\bar{C} \equiv CR$ und $\bar{C} \equiv \bar{C}$ (wo $R = K, Na, Ag, Cu$ u. s. w. sein kann) vor uns haben, die zwar in minimalen Mengen existieren, deren Existenz aber nicht mehr bezweifelt werden kann.

Die Elektrolyse von Acetylen-salzen gleicht völlig denjenigen von Wasser unterhalb 1.67 Volt; die Beobachtung des Eintrittes der Elektrolyse ist aber im ersten Falle dadurch

¹ Zeitschrift für Elektrochemie, II, S. 541.

erleichtert, dass eine feste, unlösliche Substanz, nicht ein lösliches, oxydierbares Gas abgeschieden wird.

Es liegen in der Literatur zahlreiche Abhandlungen vor, in welchen eine elektrolytische Abscheidung von Kohlenstoff¹ oder kohlenstoffreichen Producten ungewisser Zusammensetzung und Provenienz beschrieben wird.² Die erhaltenen »Kohleniederschläge« erfolgten sämmtlich auf der Kathode und waren niemals frei von Wasserstoff. Ferner finden sich einige Mittheilungen über Bildung kohlenstoffreicher harzartiger Producte innerhalb der Lösung. Eine Abscheidung von Kohlenstoff auf der Anode ist, so weit mir bekannt, noch nicht beschrieben worden.

Auch dürfte hier zum erstenmale die Existenz bestimmter wohldefinierter Kohlenstoffionen nachgewiesen worden sein. Dieselben sind Anionen, wenn sie auch kraft der Mittelstellung des Kohlenstoffes, mit stärker negativen Ionen gepaart, zur Kathode wandern könnten (elektrolytische Dissociation und Existenzfähigkeit der betreffenden Producte vorausgesetzt).

Es war nahegelegt, zu versuchen, ob bei der Entladung von $\bar{C} \equiv CR$ -Ionen nicht Diacetylenverbindungen zu erhalten wären. Der Zersetzungspunkt dieser Ionen der ersten Dissociationsstufe muss aus Analogiegründen höher liegen wie derjenige der $\bar{C} \equiv \bar{C}$ -Ionen.

Er konnte aber nicht sicher bestimmt werden, wahrscheinlich weil er durch die viel kräftigeren Knicke, die bei höherem Potentiale auftreten, vollständig verdeckt wird.

Aus diesem Grunde ist es unzweckmäßig, in wässrigen Lösungen zu arbeiten; aber auch ein Versuch in Aceton wurde durch die allzugehrige Leitung vereitelt, so dass bisher in dieser Richtung kein Resultat zu verzeichnen ist.

¹ Coehn, Zeitschrift für Elektrochemie, II, 541, 616.

² v. Babo, Journal für prakt. Chemie, 72, S. 75; Mendelejef, Grundlagen der Chemie, S. 377. Bezüglich der einschlägigen Literatur siehe auch Vogel, Zeitschrift für Elektrochemie, II, 581; Coehn, ibid. II, 616.
