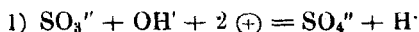


718. Erich Müller: Die elektrolytische Darstellung der selensauren Alkalien.

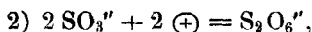
[I. Mitth. über die Elektrolyse der Sauerstoffsäuren des Selens und Tellurs.]

(Eingegangen am 7. December 1903.)

Die Oxydation selenigsaurer Salze zu selensauren, die rein chemisch in verschiedener Weise durchgeführt werden kann, ist elektrochemisch, soweit Literaturangaben vorliegen, noch nicht versucht worden. Die elektrolytische Oxydation der analog zusammengesetzten schwefligsauren Salze ist vor kurzem von Foerster und Friessner<sup>1)</sup> beschrieben worden. Sie fanden, dass dabei nicht nur eine einfache Oxydation nach

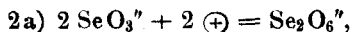
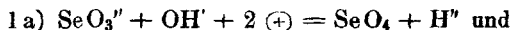


stattfindet, sondern dass sich an der Anode noch ein zweiter, der Bildung der Ueberschwefelsäure entsprechender Vorgang nach



also Dithionatbildung abspielt.

Es bestand die Möglichkeit, dass bei der Elektrolyse der selenigsauren Salze ebenfalls an der Anode die beiden analogen Vorgänge in Erscheinung treten würden, nämlich



sodass neben der Entstehung von selensaurem Salz die Bildung einer der Dithionsäure entsprechenden Verbindung einherginge.

Wenn auch bei den darauf hienzielenden Versuchen der letztgenannte Vorgang bisher nicht beobachtet werden konnte, so stellte es sich doch heraus, dass die elektrolytische Oxydation der selenigsauren Salze zu selensauren ein so glatt verlaufender Process ist, dass er vor den umständlichen rein chemischen den Vorzug verdient. Man hat nur nöthig, in eine neutrale Lösung von selenigsaurem Natrium etwa ein glattes als Anode dienendes Platinblech zu tauchen, ihm zu beiden Seiten als Kathode je einen Platindraht anzuordnen und bei gewöhnlicher Temperatur den elektrischen Strom hindurchzuschicken, bis sämmtliches selensaure Salz verschwunden ist, was leicht daran erkannt wird, dass eine Probe des Elektrolyten in einer angesäuerten Jodkaliumlösung keine Ausscheidung von freiem Jod und Selen veranlasst.

Da die selenige Säure im Gegensatz zur schwefligen stark oxydative Eigenschaften hat, indem sie z. B. aus Jodwasserstoffsäure Jod

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2515 [1902].

in Freiheit setzt, so ist man geneigt, anzunehmen, dass sie infolgedessen einen starken kathodischen Depolarisator bildet, mithin leicht an der Kathode der Reduction zu Selen unterliegt. Wegen dieser Vermuthung wandte ich im Anfang einen Zusatz von gelbem Kaliumchromat zum Elektrolyten an, bei dessen Gegenwart sich während des Stromdurchgangs der Kathode ein Chromoxyddiaphragma<sup>1)</sup> aufлагert, welches, wie in vielen anderen Fällen<sup>2)</sup> die Reduction der anodisch gebildeten Producte, also hier der Selensäure, unterbinden sollte. Folgende Versuche ergeben jedoch, dass ein solcher Zusatz keine besonderen Vortheile mit sich bringt.

#### Versuch No. 1.

##### Ohne Chromat

Anode: glatt. Platinblech von 32 qcm. 0.5 Amp. 2 Kathoden: glatte Platindrähte

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Reduction	Oxydation
30 Min.	1.9 pCt.	88.2 pCt.
60 »	1.0 »	85.2 »
90 »	0.0 »	77.8 »
120 »	0.0 »	67.3 »
24 Stdn.	0.0 »	0.40 »

#### Versuch No 2.

##### Mit Chromat.

Anode; glatt. Platinblech von 32 qcm. 0.5 Amp. 2 Kathoden: glatte Platindrähte.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Reduction	Oxydation
30 Min.	0.0 pCt.	87.5 pCt.
60 »	0.0 »	84.8 »
120 »	0.0 »	68.2 »
24 Stdn.	0.0 »	0.0 »

Von den beiden Versuchen 1 und 2, aus denen man etwas über die Ausnutzung des Stromes erfährt, wurde No. 1 ohne, No. 2 mit Chromatzusatz ausgeführt.

Der Elektrolyt bestand aus ca. 120 ccm einer zehnprocentigen neutralen Lösung von selenigsaurem Natrium. Die anodische Stromdichte betrug 0.016 Amp. pro qcm, die Temperatur 19°. Die angeführten Werthe für Oxydation und Reduction wurden in bekannter Weise gasanalytisch ermittelt.

Ein Unterschied in den Resultaten ohne und mit Chromatzusatz zeigt sich insofern, als im ersten Falle wenigstens zu Beginn, wie wir den Daten des Versuches 1 entnehmen, eine Reduction stattgefunden hat, die mit der Zeit aufhört. Damit in Uebereinstimmung steht es,

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Elektrochemie 7, 398.

<sup>2)</sup> Zeitschr für Elektrochemie 5, 469; 8, 51; 8, 230.

dass hier auch nur zu Anfang freies Selen während der Elektrolyse entsteht, was später nicht mehr der Fall ist. Das Selen ist zunächst so fein in der Flüssigkeit vertheilt, dass man es für colloidal halten könnte. Mit der Zeit ballt es sich jedoch zusammen. Seine Gesamtmenge ist so gering, dass der dadurch entstehende Verlust vernachlässigt werden kann. Man hat nur nöthig, es abzufiltriren und die Lösung, die zufolge der Selenausscheidung ein wenig alkalisch ist, einzudampfen, um das selensaure Natrium in grosser Reinheit zu erhalten.

Arbeitet man unter Zusatz von Chromat, wie in Versuch 2, so findet während der ganzen Dauer der Elektrolyse keine Reduction (auch nicht zu Anfang) statt, und in folgedessen kann man auch keine Spur von elementarem Selen beobachten. Will man nach Beendigung der Elektrolyse aus dieser Lösung das selensaure Natrium rein erhalten, so muss man das Chrom entfernen, da sonst das beim Eindampfen ausfallende Salz Chromat einschliesst. Man kann dies erreichen, wenn man etwas Selensäure zusetzt, die Chromsäure durch wenig schweflige Säure reducirt und mit Ammoniak das Chrom fällt. Beim Eindampfen nach dem Filtriren scheidet sich aber dann meist Selen aus, welches von der Zersetzung selensauren Ammoniums herrührt. Um reines selensaures Natrium herzustellen, müsste man erneut lösen, filtriren und eindampfen, sodass die elektrolytische Oxydation der selenigsauren zu selensauren Salzen zweckmässiger ohne Chromatzusatz ausgeführt wird.

Beide Versuche sind vor allen Dingen deshalb hier mitgetheilt, weil ihr Vergleich in anderer Hinsicht Interessantes bietet. Betrachtet man nämlich die Kathoden nach Beendigung der beiden Versuche, so sind die von No. 1 mit einem schön rothen, festhaftenden Selenüberzug bekleidet, während diejenigen von No. 2 sich scheinbar nicht verändert haben. Im letzteren Falle hat das erwähnte Chromoxyddiaphragma von allem Anfang an die Reduction des selenigsauren Salzes verhindert, im Ersteren hat eine solche Reduction nur zu Beginn stattgefunden. Es konnte noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden, ob diese anfängliche Reduction der Grund für ihr späteres Ausbleiben deshalb ist, weil sich das dabei gebildete elementare Selen als Diaphragma auf die Kathode legt.

Ist dieses der Fall, so steht jedenfalls das Selendiaphragma in seiner die Depolarisation hindernden Wirkung dem des Chromoxydes wesentlich nach. Während nämlich ein geringer Zusatz von Kaliumchromat z. B. die elektrolytische Reduction einer neutralen Kaliumbromatlösung, die ohne ihn ganz beträchtlich ist, völlig zu verhindern vermag, ist ein gleicher Zusatz von selenigsaurem Natrium völlig wirkungslos, indem es dabei zu einer Abscheidung von Selen überhaupt

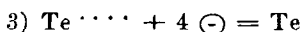
nicht kommt. Auch findet die Reduction des Bromates ungehindert statt, wenn man bei der Elektrolyse Kathoden benutzt, die zuvor durch kathodische Polarisation in einer Lösung von selenigsaurem Natrium mit Selen überzogen wurden, indem dieser Ueberzug verschwindet.

Die anfangs bei der Elektrolyse einer neutralen Lösung von selenigsaurem Natrium sich zeigende Reduction könnte auch dem Umstande zugeschrieben werden, dass mit der Selenausscheidung der Elektrolyt alkalisch wird, und dass in alkalischer Lösung selenigsaures Salz schwerer reducirbar ist als in neutraler. Jedoch spricht scheinbar hiergegen die Beobachtung, dass auch bei der Elektrolyse stärker alkalischer Lösungen von selenigsaurem Natrium die Kathoden sich mit elementarem Selen überziehen.

Benutzt man in der eben beschriebenen Weise zur Elektrolyse eine Lösung von selensaurem Natrium, so findet ebenfalls nur im Anfang eine sehr minimale Reduction statt; am Niveau des Elektrolyten sammeln sich wenig schmutziggelbe Flocken. Ob die im späteren Verlaufe ausbleibende Reduction der Bildung eines Seliendiaphragmas zuzuschreiben ist, muss auch hier vor der Hand unentschieden bleiben. Die Kathoden haben hier während der Polarisation eine braune Färbung angenommen; erst wenn der Elektrolyt durch Zusatz von freier Selensäure sauer gemacht wird, belegen sie sich mit einem prachtvollen rothen Selenüberzug.

Im Anschluss hieran habe ich auch die Sauerstoffsalze des Tellurs auf ihr Verhalten bei der kathodischen Polarisation in wässriger Lösung untersucht. Es ergab sich, dass sowohl tellurigsaures Natrium als auch tellurisaures Kalium in schwach alkalischer Lösung weitgehend zu Tellur reducirt werden. Interessant ist es, dass hier selbst ein Chromatzusatz die Reduction nicht hintanzuhalten vermag. Es scheint mir dies darauf hinzudeuten, dass die Lösungen der Sauerstoffsalze des Tellurs verhältnissmässig viel Tellurionen enthalten, deren Abscheidung, wenn sie primär erfolgt, durch ein Diaphragma nicht verhindert wird.

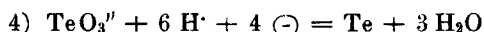
Der Unterschied in den Erscheinungen bei Gegenwart eines Diaphragmas zwischen primärer Tellurentladung nach



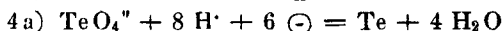
oder



und der secundären Bildung nach



oder



bestände darin, dass die positiven Tellurionen trotz des Diaphragmas mit der Kathode in Berührung kommen, indem sie bei bestehendem

Potentialgefälle durch dasselbe wandern, während die complexen Ionen der Sauerstoffsalze von der Kathode fortwandern und nur durch Diffusion an diese gelangen können; Letztere aber wird durch das Diaphragma eingeschränkt.

Da Selen aus seinen Sauerstoffsalzen bei Gegenwart von Chromat nicht elektrolytisch reducirt wird, wohl aber das Tellur aus den analogen Verbindungen, so scheint es möglich, eine elektrolytische Trennung der beiden Elemente auf dieser Grundlage auszuführen.

Ueber dahin zielende Versuche hoffe ich später berichten zu können.  
Dresden, den 6. December 1903.

# 719. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[VII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. December 1903.)

In unserer 5. Mittheilung<sup>1)</sup> über den obigen Gegenstand haben wir einige Versuche beschrieben, die sich auf das Verhalten ungesättigter Verbindungen am Licht bezogen. Wir haben seither einige weitere Beobachtungen auf diesem Gebiete gemacht, die wir im Folgenden kurz beschreiben.

Zunächst möchten wir feststellen, dass die Polymerisirung der Zimmtsäure nur im festen Zustande und nicht in Lösung erfolgt. Wir können nämlich zu dem Bekannten noch beifügen, dass ebenso wenig wie in alkoholischer die Bildung von Truxillsäure in Aether- und Aceton-Lösung stattfindet.

Beim Cumarin hingegen geht sowohl in Lösung (Alkohol, Paraldehyd, Benzol) als auch im festen Zustand die Bildung des sogenannten Hydrodicumarins<sup>2)</sup> vor sich.

Bezüglich des Stilbens möchten wir hier noch kurz eines Versuches Erwähnung thun, der sich sozusagen wider unseren Willen, zufällig, vollzogen hat. Um nämlich zu untersuchen, ob das Stilben besser in festem Zustande als in Lösung der Polymerisirung unterliege, haben wir 5 g davon, fein gepulvert, in einer flachen Schale, die sich in einem Exsiccator befand, dem Lichte ausgesetzt. Während des Winters und Frühlings blieb das Product unverändert, nur hatte die obere Schicht eine geringe Gelbfärbung erlitten; nach Ablauf des Sommers hingegen, im Herbst, fanden wir das in der flachen Schale

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4128 [1902].

<sup>2)</sup> Beilstein, II, 2026 und Chem. Centralblatt 1890 I, 525.