

ÜBER DEN VERMEINTLICHEN AKTIVEN ZUSTAND DER DURCH ELEKTROLYSE DARGESTELLTEN GASE.

Von F. Winteler, Darmstadt.

Es wird vielfach angenommen, dass der durch Elektrolyse entwickelte Wasserstoff und Sauerstoff, ebenso das auf diese Weise erhaltene Chlorgas aktiver seien, wie die auf gewöhnlichem chemischen Wege dargestellten Gase.

Eine Begründung hierfür kann nicht gefunden werden, indem nicht anzunehmen ist, dass freie Atome unter den inaktiven Molekeln sich befinden sollten und ebenso liegt kein Grund vor, eine besondere Modifikation dieser Gase zu suchen. Trotzdem scheint die Thatsache eine grössere Aktivität zu beweisen.

Es kann vorkommen, dass selbst im Dunkeln durch Elektrolyse dargestelltes Chlorknallgas in der Entwicklungszelle detoniert und ebenso kann gewöhnliches Knallgas ohne ersichtlichen Grund explodieren.

Wie nun Bunsen*) schon gezeigt hat, ist ein Chlorknallgas, das mit Salzsäuredämpfen gesättigt ist, weit weniger explosiv, wie das von jeder Beimengung befreite. Es liegt ein scheinbar unlöslicher Widerspruch vor: Einerseits sind keine vom gewöhnlichen molekularen Zustand der Gase abweichenden Eigenschaften nach Austritt aus der Zelle aufzufinden, andererseits ist aber ein Gemisch, das nach den exakten Untersuchungen Bunsen's ungefährlich sein sollte, oft in der Zelle ganz unberechenbar explosiv und zwar nur dort; denn die Explosion findet nie ausserhalb der Entwicklungszelle statt.

Der Grund dieses sonderbaren Verhaltens ergibt sich sofort bei Betrachtung der Eigenschaften des angewendeten Elektrodenmaterials und ihrer Fähigkeit, Wasserstoff in aktivem Zustand zu absorbieren.

Wird Palladium als Kathode in irgend einer Lösung mit Wasserstoff gesättigt, herausgenommen,

gut getrocknet und der Luft ausgesetzt, so erwärmt sich das Blech bekanntlich so stark, dass ein darum gewickeltes Stück Schiessbaumwolle nach Verfluss weniger Sekunden abbrennt. Die Temperatur steigt also infolge der Sauerstoffaufnahme aus der Luft, unter Bildung von Wasser, über die Entzündungstemperatur der Schiessbaumwolle.

Wird Platin als Kathode verwendet, so absorbiert dasselbe in analoger Weise Wasserstoff. Taucht dasselbe nicht völlig in den Elektrolyten ein, sondern ragt zum Teil in das entwickelte Knallgasgemisch, so spielt sich derselbe Vorgang wie, allerdings im verstärkten Masse, bei Palladium ab, und der Eintritt der Explosion ist nur davon abhängig, ob die Temperaturerhöhung des Bleches ausreicht, das Gas zur Entzündung zu bringen. Massgebend ist naturgemäss die Stromdichte. Ist dieselbe nicht gross, so findet keine Explosion statt, sondern die Wasserbildung geht ruhig und allmählich vor sich. Befinden sich die Elektroden unter einer Gasometerglocke, so kann leicht der Moment erreicht werden, wo die Gasmenge konstant bleibt, trotzdem der Strom durchgeht. Es herrscht Gleichgewicht zwischen neugebildetem und wieder absorbiertem Gas.

Es ist einleuchtend, dass die vorgenannten Thatsachen bei Knallgasvoltametern sehr zu berücksichtigen sind und dass nicht nur Platin, sondern überhaupt jedes Wasserstoff absorbierende Metall, als Kathode verwendet, fehlerhafte Resultate giebt. Auch spielt hier die Löslichkeit des Sauerstoffs im Elektrolyten eine grosse Rolle, indem derselbe in gelöster Form an die Kathode transportiert und dort wieder reduziert wird.

Ich denke hierüber nächstens analytische Daten zu bringen.

*) Pogg. Ann. Bd. 96, S. 373.

REPERTORIUM.

ANALYSE.

Elektrolytische Bestimmung von Cadmium.
D. L. Wallace und E. F. Smith, Journ. of Am. Chem. Soc. 19, 870—873 (1897). Heidenreich hat die von Smith angegebenen Methoden zur quantitativen Bestimmung von Cadmium durch Elektrolyse einer abfälligen Kritik unterzogen, an der Hand ihm selber misslungener Versuche (ref. diese

Zeitschr. III, 151). Es handelt sich besonders um die Fällung von Cadmium aus essigsaurer und schwefelsaurer Lösung, sowie um die Trennung von Kupfer und Cadmium in salpetersaurer Lösung. Nach Heidenreich giebt erstere Methode schlechte Resultate, qualitativ und quantitativ, letztere ist unausführbar. Verf. geben Probeanalysen nebst genauer Angabe der Versuchsbedingungen.