

This paper is in a collection of

“Historic Papers in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

*Friedrich Wöhler, Justus Liebig
und Hermann Kopp.*

Neue Reihe. Band VI.

(Mit einer lithographirten Tafel.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1852.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXII. Bandes zweites Heft.

Darstellung des Magnesiums auf electrolytischem
Wege;

von *R. Bunsen.*

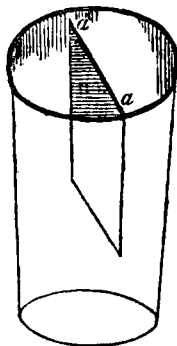
Geschmolzenes Chlormagnesium wird so leicht durch den Strom zersetzt, daß man daraus in kurzer Zeit mit wenigen Kohlenzinkelementen einen mehrere Gramm schweren Metallregulus erhalten kann.

Zur Darstellung des Chlormagnesiums wendet man am besten die bekannte, von Liebig vorgeschlagene Methode an. Will man grössere Mengen auf einmal bereiten, so ist es nöthig, besondere Sorgfalt auf das Austrocknen der Salniakmischung zu verwenden. Selbst wenn man bis zur beginnenden Sublimation des Salmiaks erhitzt hat, muß die zusammengebackene Masse noch einmal pulverisirt, und von Neuem erhitzt werden, um vor dem Glühen jede Spur des noch mechanisch zurückgehaltenen Wassers zu entfernen. Versäumt man diese Vorsicht, so erleidet man einen erheblichen Verlust durch Bildung von basischem Chlormagnesium. Derselben Gefahr ist man ausgesetzt, wenn die Mischung in das schon gebildete wasserfreie Chlormagnesium portionenweise eingetragen wird, wobei schon die Feuchtigkeit der Luft und des Brennmaterials die Bildung der basischen, schwer schmelzbaren Verbindung veran-

lassen kann. Es ist daher am besten, die gesammte Salmiakmischung in einem bedeckten Gefäße auf einmal zu glühen. Der Mangel eines größeren Platinkossels läßt sich bei dieser Operation dadurch ersetzen, dafs man eine kleinere, ungefähr 8 Unzen Wasser fassende Platinschale so tief in einen großen hessischen Schmelztiegel einsetzt, bis deren Rand die Wänden des Tiegels etwas oberhalb seiner Bodenwölbung berührt. Wird ein solcher Tiegel bis zu seinem Rande mit Chlormagnesiummischung angefüllt, und dann wohlbedeckt einer starken Glühhitze ausgesetzt, so sammelt sich das gebildete Chlormagnesium in der Platinschale an, ohne dafs man eine erhebliche Verunreinigung von Chloraluminium und Chlorsilicium zu befürchten hat, weil der Inhalt des Tiegels sehr bald zu einer compacten Masse zusammensintert, die von der Platinschale getragen wird, und vor der Berührung mit den Thonwänden des Tiegels in Folge eines durch Verdampfung entstandenen Zwischenraums geschützt bleibt. Auf diese Art lassen sich leicht 6 bis 8 Unzen Chlormagnesium auf einmal darstellen.

Als Zersetzungszelle dient ein ungefähr 3½ Zoll hoher und

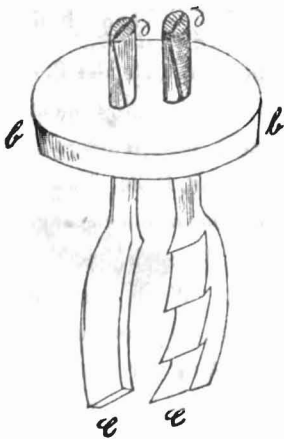
Fig. 1.



2 Zoll weiter Porzellantiegel Fig. 1, der durch ein bis zu seiner halben Tiefe hinabreichendes Diaphragma a a in zwei Hälften geteilt ist, in deren einer das abgeschiedene Chlor aufsteigt, und von dem in der andern abgesetzten Magnesium fern gehalten wird. Das Diaphragma läßt sich aus einem dünnen Porcellandeckel herstellen, den man vermittelt eines Schlüsselschnitts wie Glas leicht brechen, und in die passende Gestalt bringen kann. Der Tiegel wird mit dem aus einem gewöhnlichen Ziegelstein gefeiltten doppelt durchbohrten Deckel Fig. 2 bedeckt,

durch welchen die beiden Pole c c gesteckt sind. Man feilt diese Pole aus derselben Masse, woraus die Cylinder der Zink-

Fig. 2.



Kohlenkotten gefertigt werden; dies gelingt ohne Schwierigkeit, da diese Kohlenmasse eine solche Beschaffenheit besitzt, daß sie sich bohren, dreheln, feilen, und selbst mit Schraubengewinden versehen läßt. Zur Befestigung der Kohlenpole im Deckel dienen die Kohlenkeile *d d*, zwischen welche man auch die beiden Platinstreifen zur Zu- und Ableitung des Stromes einklemmt. Die sägeförmigen Einschnitte am negativen Pol sind zur Aufnahme des reducirten Metalls bestimmt, welches in Gestalt eines Regulus darin haften bleibt. Ohne diese Vorrichtung würde dasselbe in der specifisch schwereren Flüssigkeit aufsteigen, und an der Oberfläche theilweise wieder verbrennen. Man beginnt den Versuch damit, daß man den Tiegel samt seinem Deckel und den darin befestigten Polen bis zum Rothglühen erhitzt, mit geschmolzenem Chlormagnesium bis an den Rand vollgießt, und dann die Kette in dem soeben angedeuteten Sinne schließt. Um aber die zu jeder Zeit des Versuchs reducirte Menge Magnesium bestimmen, und den Gang der Operation verfolgen zu können, muß die Stromstärke vermittlest einer eingeschalteten Tangentenboussole von Zeit zu Zeit beobachtet werden. Nennt man den Radius des Boussoletringes in Millimetern gemessen *R*, *T* die absolute Intensität der horizontalen Componente des Erdmagnetismus, und φ den Ablenkungswinkel der Nadel, so ist bekanntlich die absolute Intensität des Stromes $J = \frac{R T}{2 \pi} \operatorname{tg} \varphi$. Ist ferner *w* das electrochemische Aequivalent des Wassers, d. h. die in Milligrammen ausgedrückte Wassermenge, welche in der Secunde

durch die Stromeinheit zersetzt wird, so ist die in der Zeit t durch den Strom J zersetzte Wassermenge $\frac{w t R T}{2 \pi} \lg \varphi$. In diesem Ausdrücke ist T je nach der Zeit und dem Orte der Beobachtung variabel, und bedarf daher einer besondern Bestimmung. Da aber das electrochemische Aequivalent des Wassers mit großer Schärfe ermittelt ist, so läßt sich mit Hülfe desselben der Werth von T , oder die Intensität des horizontalen Theiles des Erdmagnetismus durch einen einfachen Versuch leicht finden, bei welchem man nur die Wassermenge W zu bestimmen hat, welche ein mit der Weber'schen Tangentenboussole gemessener Strom in der Zeit t zersetzt. Aus der Gleichung

$$W = \frac{w t R T}{2 \pi} \lg \varphi \text{ ergibt sich dann der Werth}$$

$$T = \frac{2 \pi}{w R} \cdot \frac{W}{t \lg \varphi}.$$

Ich habe mich zur Bestimmung dieses T desselben Apparates bedient, mit welchem Dr. Casselmann *) das electrochemische Aequivalent des Wassers in meinem Laboratorium ermittelt hat. Diese Vorrichtung besteht in einem wägbaren, nur etwa 40 Grm. schweren Wasserzersetzungssapparat, dessen Gase durch ein mit Schwefelsäure gefülltes Trockenrohr entweichen, durch welches man zugleich das nach dem Versuche zurückbleibende Knallgas aussaugt, und mittelst einer seitlich in den Apparat mündenden Röhre durch trockene atmosphärische Luft ersetzt.

Um eine catalytische Wiedervereinigung des abgeschiedenen Knallgases zu vermeiden, befinden sich die Platinelectroden von kleinen für freie Gase impermeablen Leinwandsäckchen dergestalt umhüllt, daß jede derselben stets nur von dem an

*) W. Th. Casselmann, über die Kohlensäurekette. Inauguraldissertation. Marburg 1843.

ihr abgeschiedenen Gase umgeben bleibt. Die absolute Intensität der horizontalen Componente des Erdmagnetismus wurde mit Zugrundelegung des von Casselmann zu 0,009371 bestimmten electrochemischen Aequivalents aus den nachstehenden zwei Versuchen im Auditorium des hiesigen alten chemischen Instituts an dem zu den electrolytischen Versuchen bestimmten Platze ermittelt :

	Versuch I.	Versuch II.
Zeit in Minuten	Ablenkung der Tangentenboussole	Ablenkung der Tangentenboussole
0	25° 38'	26° 57'
1	24° 58'	26° 17'
2	24° 38'	25° 52'
3	24° 28'	25° 50'
4	24° 23'	25° 50'
5	24° 18'	25° 50'
6	24° 3'	26° 0'
7	23° 58'	26° 5'
8	23° 53'	26° 10'
9	23° 53'	26° 20'
10	23° 53'	26° 30'
11	23° 53'	26° 30'
12	23° 58'	26° 35'
13	23° 58'	26° 50'
14	23° 58'	27° 0'
15	24° 3'	27° 10'
16	24° 13'	27° 20'
17	24° 18'	27° 30'
18	24° 23'	27° 40'
19	24° 23'	27° 50'
20	24° 28'	27° 55'
Corrig. Zeit in Secunden	Mittlere Ablenkung	Mittlere Ablenkung
1197,5	24° 10',7	26° 37',7.

Die mittlere Ablenkung ist aus dem Mittel je zweier auf einander folgenden Beobachtungen berechnet, wobei die im Momente der Schließung der Kette nicht meßbare Ablenkung der Nadel durch Interpolation eingeschaltet ist. Die mit einer guten Taschenuhr gemessene Zeit wurde nach einem Chronometer der hiesigen Sternwarte corrigirt. W oder die zersetzte Wassermenge betrug für Versuch I 0^s,2700, und für Versuch II

0^r,2984. Der Radius des Boussoletringes war 201,5 Mm. Aus diesen Elementen ergibt sich die gesuchte magnetische Intensität für I 1,671 und für II 1,653 oder im Mittel 1,662. Nach einem auf dieselbe Weise, übrigens unter sehr ungünstigen Umständen im Freien angestellten Versuche ergab sich die absolute Intensität für Breslau zu 1,878. Der große Unterschied der obigen Zahlen von dieser hat seinen Grund in dem Umstande, daß die Bestimmung der ersteren in der Nähe der zu den Zersetzungsversuchen aufgestellten eisernen Oefen und namentlich nicht fern von einer großen eisernen Ofenröhre angestellt wurde, die bekanntlich eine nicht viel geringere Einwirkung ausüben mußte, wie eine ihrem Volumen gleiche massive Eisenmasse. Der Ausdruck zur Berechnung der absoluten Intensität des Stromes wird daher für den Beobachtungsort $J = 53,3 \text{ tg } \varphi$. Daraus ergibt sich dem electrolytischen Gesetze zufolge die in der Zeit t reducirte Menge Magnesium in Milligrammen

$$M = \frac{150 \times 0,009371 \times 53,3}{112,5} t \text{ tg } \varphi = 0,6659 t \text{ tg } \varphi,$$

worin 150 das Atomgewicht des Magnesiums und 112,5 das des Wassers ist.

Als Beispiel mag hier ein Versuch Platz finden, bei dem der Strom von 10 Kohlenzinkelementen gegen zwei Stunden wirksam war :

Beobachtete Zeit	Ablenkungswinkel φ	$\text{tg } \varphi$ im Zeitintervall 300'	Mittl. Mg in der Zeit 300' φ reduc.
8 ^h 15'	43° 30'		
" 20'	42° 20'	0,9298	185,7
" 25'	40° 30'	0,8821	176,2
" 30'	39° 20'	0,8366	167,1
" 30'	45° 40' *)		
" 35'	45° 10'	1,0146	202,7
" 40'	44° 30'	0,9942	198,6
" 45'	44° 0'	0,9742	194,6
" 50'	43° 10'	0,9517	190,1
" 55'	42° 30'	0,9270	185,2
9 ^h 0'	42° 10'	0,9110	182,0
" 5'	42° 10'	0,9057	180,9
" 10'	41° 40'	0,8978	179,3
" 15'	41° 10'	0,8821	176,2
" 20'	41° 0'	0,8718	174,2
" 25'	41° 20'	0,8744	174,6
" 30'	41° 0'	0,8744	174,6
" 35'	41° 0'	0,8693	173,7
" 40'	41° 0'	0,8693	173,7
" 45'	40° 40'	0,8642	172,6
" 50'	40° 20'	0,8540	170,6
" 55'	39° 50'	0,8416	168,1
10 ^h 0'	39° 40'	0,8317	166,1
" 5'	39° 30'	0,8268	165,1
" 10'	39° 20'	0,8219	164,2

Die dieser Stromquantität entsprechende Menge reducirten Magnesiums beträgt daher 4,096 Grm. Der wirklich erhaltene Regulus wog aber mit Einschluss der kleinern abgeschiedenen Metallkörner nur 2,450 Grm., also ungefähr $\frac{1}{2}$ der theoretischen Menge. Diese Differenz muss außerordentlich gering erscheinen, wenn man erwägt, dass ein Theil des reducirten Metalls als feinzerteiltes Pulver im Chlormagnesium zurückbleibt, ein anderer Theil aber auf Kosten des an der Anode abgeschiedenen Chlors wieder verbrennt.

*) Die plötzliche Zunahme der Stromstärke wurde durch Beseitigung eines Leitungswiderstandes bewirkt, welcher bei der Aufstellung der Kette zufällig unbeachtet geblieben war.

Das erhaltene Metall ist auf dem frischen Bruch je nach der Art seiner Zertrümmerung bald schwach krystallinisch großblättrig, bald feinkörnig, selbst fadig; im ersteren Falle silberweiß und sehr glänzend, im letzteren mehr blaulichgrau und matt. Seine Härte steht der des Kalkspaths nahe. Schon eine mäfsige Rothglühhitze reicht zu seiner Schmelzung hin. An trockner Luft ist es vollkommen unveränderlich und verliert seinen Glanz an der Oberfläche nicht, an feuchter dagegen überzieht es sich bald mit einer Schicht von Magnesiahydrat. Bis zum Glühen erhitzt entzündet es sich an der Luft, und verbrennt mit einem intensiven blendendweissen Lichte zu Magnesia. Die Lichtentwicklung bei der Verbrennung in Sauerstoff ist von ungewöhnlicher Intensität. Ein 0,1 Grm. schweres Stück in dem Gase verbrannt, gab einen Lichtglanz, welcher dem von ungefähr 110 Wachskerzen gleich kam. Da die Oberfläche des verbrennenden Metalls nur klein, die des wirk-samen Theils der Kerzenflamme aber wenigstens 6- bis 8mal gröfser war, so kann man annehmen, dafs die Lichtintensität des in Sauerstoff verbrennenden Magnesiums die einer Kerzenflamme um mehr als das Fünfhundertfache übertrifft. Das Metall zersetzt reines kaltes Wasser nur langsam, säurehaltiges aber sehr schnell. Auf wässerige Salzsäure geworfen, entzündet es sich auf Augenblicke. Concentrirte Schwefelsäure löst es nur schwierig. Durch ein Gemenge von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird es sogar in der Kälte gar nicht angegriffen. In Chlorgas verbrennt es nach vorgängiger Erhitzung, in Bromgas ebenfalls, aber schwieriger. Die Verbrennungen in Schwefeldampf und Joddampf gehen mit grofser Lebhaftigkeit vor sich. Zur Bestimmung des specifischen Gewichts wurde ein ungefähr 1 Grm. schwerer Regulus in kleinere Stücke zerschlagen, und die Wägung unter Steinöl, das längere Zeit mit Kalium in Berührung gestanden hatte, und dessen specifisches Gewicht zuvor genau ermittelt war, vorgenommen.

Der Versuch gab bei + 5° C. 1,7430. Berechnet man daraus das Atomvolumen des Magnesiums, so findet man es genau doppelt so groß, als das des Nickels, nämlich 86 statt 43. Das durch Electrolyse abgeschiedene Metall liefs sich leicht feilen, bohren, sägen und etwas plattschlagen, zeigte aber eine kaum gröfsere Ductilität als Zink bei gewöhnlicher Temperatur, während das durch Kalium reducirte Magnesium bekanntlich sehr dehnbar ist, und sich zu dünnen Plättchen ausbämmern läfst. Diese Verschiedenheit rührt daher, dafs das mit Kalium reducirte Magnesium etwas von diesem Metall zurückhält, dem auf electrochemischen Wege erhaltenen aber fast immer eine kleine Menge Aluminium und Silicium beigemischt zu seyn pflegt.

Nach der Leichtigkeit, mit welcher das Magnesium durch den Strom abgeschieden wird, hätte man erwarten sollen, dafs sich auch Barium, Calcium und Strontium auf demselben Wege würden darstellen lassen. Allein die Zersetzungen der Chlorüre und Jodüre dieser Metalle bieten sehr sonderbare Erscheinungen und Schwierigkeiten dar, auf die ich in einer späteren Arbeit zurückkommen werde.

Breslau, den 26. März 1852.

Metallreductionen durch Phosphor und Schwefel; von *W. Wicke*.

In Bezug auf die im Bd. LXXIX, S. 126 dieser Annalen angeführte Beobachtung von Wöhler, dafs Phosphor in Combination mit Kupfer einen electricen Strom erregt, habe ich folgende Versuche gemacht :

1. In eine ziemlich concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wurde eine mit einem Streifen von Silber umwundene Phosphorstange gestellt. Im ersten Augenblick bedeckten sich