Ueber die Electrolyse des Wassers in Berührung mit Silber;
von *A. Rundspaden* *).

Bei der Electrolyse des Wassers können unter gewissen Umständen Erscheinungen auftreten, welche das directe Resultat der Electrolyse nicht mehr vollständig verfolgen lassen.

Ein derartiger Fall tritt ein, wenn die abgeschiedenen Ionen zersetzend auf die Electroden wirken. Wendet man z. B. bei der Electrolyse des Wassers als positive Electrode nicht Platin, sondern irgend eins der übrigen Metalle an, so wird dieses bekanntlich durch den Sauerstoff oxydirt, und unter Umständen in der freien Säure, welche zur besseren Leitung des Stromes zum Wasser gesetzt wurde, aufgelöst.

Nicht alle Metalle zeigen indeß dieses einfache Verhalten allein, sondern es treten bei einigen noch Erscheinungen auf, welche neben jener noch andere Reactionen erkennen lassen. Von allen bis jetzt in dieser Richtung untersuchten Metallen verdient besonders das Verhalten des Silbers eine genauere Untersuchung.

Vor etwa einem Jahre beobachtete Wöhler **), daß bei der electrochemischen Zersetzung des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers, bei Anwendung einer Silberelectrode am positiven Pole, an der Anode Silbersuperoxyd und an der Kathode metallisches Silber abgeschieden werden.

Die Bildung des Silbersuperoxyds an der Anode beginnt sofort bei der Schließung des Stromes; dagegen an der Kathode wird das metallische Silber erst nach einiger Zeit abgesetzt.

*) Aus Dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1869.

**) Diese Annalen CXLVI, 263.

Das an der Anode sich absetzende AgO ist schwarz und zeigt nichts von der Krystallisation, welche das aus einer Silberlösung durch den Strom abgeschiedene Superoxyd auszeichnet. In Ammoniak löst es sich unter sehr stürmischer Entwicklung von Stickgas, mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt es Chlor.

Das an der Kathode abgeschiedene Silber zeigt, bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, eine graubraune Farbe; das bei höheren Temperaturen abgeschiedene ist heller gefärbt und sehr voluminös, so daß es sich oft von der Electrode ablöst und auf der Flüssigkeit herumschwimmt. Bei etwa 70 bis 80° C. setzt sich ein Theil des Silbers im krystallisirten Zustande ab, ja hier oft in 1 bis 2 Zoll langen Dendriten.

Wöhler hat dann später das Verhalten anderer edlen Metalle bei gleichen Umständen untersucht *), und ist auch hier zu sehr merkwürdigen und interessanten Resultaten gelangt, indem alle angewandten Metalle mehr oder weniger rasch oxydirt wurden, sogar in einer alkalischen Flüssigkeit, ein solches wie z. B. das Osmium-Iridium, welches sonst so hartnäckig der Einwirkung chemischer Agentien widersteht.

Es ist wohl als eine interessante Aufgabe zu betrachten, diese merkwürdigen Erscheinungen einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, und die Ursachen festzustellen, durch welche jene bedingt werden. Zu diesem Zweck habe ich denn die hier folgende Untersuchung unternommen; um jedoch eine bestimmte Grenze für den Umfang der Arbeit zu haben, ist an dieser Stelle nur das Verhalten des Silbers eingehender berücksichtigt.

Zur Erklärung der erwähnten Thatfachen über das Verhalten des Silbers bei der Electrolyse des Wassers sind

*) Diese Annalen CXLVI, 375.

folgende fraglichen Punkte besonders zur Berücksichtigung gelangt :

Wodurch wird die Bildung von Silbersuperoxyd am positiven Pole bedingt, und

Auf welche Weise gelangt das metallische Silber vom positiven Pole an den negativen Pol?

Schon seit langer Zeit ist bekannt, daß durch Electrolyse eines Silbersalzes am $+$ Pole Silbersuperoxyd gebildet wird, während zugleich am $-$ Pole eine Abscheidung von metallischem Silber stattfindet. Das Verhältniß zwischen beiden Ionen ist kein constantes, sondern von gewissen Nebenumständen abhängig. Die größte Menge Superoxyd entsteht, wenn bei Anwendung einer concentrirten Lösung ein starker Strom zur Zersetzung benutzt wird. Ist die Lösung sehr verdünnt, so erhält man am $+$ Pole kein Superoxyd; stets ist aber die ausgeschiedene Menge Silber ein plus von der des Superoxyds.

Bei der Electrolyse des Wassers zwischen Silberelectroden findet nun das Umgekehrte statt, wie bei der Electrolyse eines Silbersalzes. Es wird, wenn die Electrolyse bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, mehr Superoxyd gebildet als Metall abgeschieden wird, und das erstere tritt vor der Abscheidung des letzteren auf, überhaupt schon dann, wenn in der zu electrolysirenden Flüssigkeit noch keine Spur von Silber vorhanden ist. Das auf diese Weise gebildete Silbersuperoxyd kann daher auch nicht auf gleiche Weise, wie das auf obige Art entstandene, durch Zersetzung eines schon vorhandenen Silbersalzes gebildet sein, sondern es muß durch irgend einen Körper direct an der Anode hervorgebracht sein.

Von den an der Anode auftretenden Körpern ist nur das Ozon im Stande, eine Bildung von Silbersuperoxyd auf Silber zu veranlassen. Nach den Versuchen von Schönbein ist

diese Eigenschaft des Ozons, das Silber, besonders feuchtes, direct zu Silbersuperoxyd zu oxydiren, eine der charakteristischen dieses Körpers, und es läßt sich daher vermuthen, wie Wöhler es schon bei seiner Untersuchung annimmt, daß nur dieser Körper, als stetes Product der Electrolyse des Wassers, allein die Bildung des Silbersuperoxyds an der Silberelectrode veranlaßt.

Die wenigen Versuche, welche zur Bestimmung der Quantität des Ozons in den Producten der Electrolyse bis jetzt gemacht sind, ergeben indeß nur alle eine solche geringe Menge dieses Körpers, daß man vielleicht einigen Zweifel hegen könnte, ob das auf obige Weise bei der Electrolyse des Wassers gebildete Silbersuperoxyd, überhaupt das von der Anode fortgeführte Silber, wirklich allein durch Ozon gebildet resp. oxydirt sei oder nicht.

Zu einem approximativen Versuche wurden z. B. bei 10° C. durch einen Strom von vier Bunsen'schen Elementen in einer Zeit, in welcher im Voltameter 2 Liter Wasserstoff, also auch 1 Liter Sauerstoff entwickelt worden war, im Zersetzungsgefaß, welches Schwefelsäure von 1,1 spec. Gew. enthielt, 0,514 Grm. Silber von der Anode fortgeführt.

Hiervon waren

am + Pole	0,300	Grm. AgO	=	0,262	Grm. Ag.
am — Pole	0,140	" Ag	=	0,140	" "
in der Flüssigkeit	0,112	" "	=	0,112	" "
				<hr/>	
				= 0,514 Grm. Silber.	

Nimmt man nun an, daß das in der Flüssigkeit befindliche, sowie das an den — Pol geführte Silber vom AgO des + Pols her stammt, also ursprünglich durch Ozon oxydirt war, so ergibt dieses in 1 Liter Sauerstoff 0,076 Grm. Ozon, letzteres als gewöhnlicher Sauerstoff betrachtet. Bei einer Reihe von Versuchen über den Ozongehalt in dem auf electrolytischem Wege erhaltenen Sauerstoff ergab sich bei glei-

cher Temperatur, Stromstärke u. s. w. in einem Liter Sauerstoff nur ein Gehalt von 0,005 Grm. activen Sauerstoff ($\frac{1}{20}$). Dieses ist aber, wenn alles weggeführte Silber als ursprüngliches Silbersuperoxyd, welches durch Ozon gebildet worden war, betrachtet werden soll, nur der fünfzehnte Theil von dem Ozon, was hätte vorhanden sein müssen. Aber auch dann, wenn nur noch das als solches vorhandene AgO berücksichtigt werden soll, reicht die gefundene Menge Ozon nicht hin, um jene Menge AgO zu erhalten; denn auf 0,300 Grm. AgO wären 0,038 Grm. Ozon erforderlich, also fast das Achtfache vom Gefundenen.

Die Ursache dieser grossen Differenz würde nur allein durch die grosse katalytische Wirkung des Platins auf das Ozon zu erklären sein, wie solche auch bereits von Schönbein und Anderen nachgewiesen ist, indem dieses Metall das eben entstandene Ozon im Augenblick seiner Bildung sogleich wieder durch die entgegengesetzte Wirkung der Catalyse in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. Das dann noch in Wirklichkeit bestehende Ozon, wovon, wie schon bekannt ist, nur ein höchst geringer Theil der katalytischen Wirkung des Platins entgeht, würde dann nicht als die eigentliche Menge des bei der Electrolyse gebildeten Ozons zu betrachten sein, sondern nur als derjenige Theil desselben, welcher durch einen günstigen Zufall aus der Wirkungssphäre des Platins weggeführt ist und dadurch vor einer Zersetzung bewahrt blieb.

Von den bekannten Metallen giebt es ausser dem Platin nicht eins, welches von dem Ozon nicht angegriffen wird, und auch zugleich frei von jeder katalytischen Wirkung ist. Es ist also auch nicht direct möglich, uns von der bei der Electrolyse des Wassers gebildeten Menge Ozon eine bestimmte Vorstellung zu machen.

In der eigenthümlichen Bildungsweise des Silbersuperoxyds bei der Electrolyse des Wassers, bei Anwendung einer Silberanode, haben wir nun aber ein indirectes Mittel, uns jenem Ziele schon um ein Bedeutendes zu nähern, sobald nur festgestellt ist, ob das an der Anode ausgeschiedene Superoxyd durch Ozon gebildet ist, oder auch noch weiter gehend, das in der Flüssigkeit befindliche und an der Kathode abgeschiedene Silber noch als vom Silbersuperoxyd der Anode herstammend zu betrachten sei und also auch dieses ursprünglich durch Ozon oxydirt worden war, später aber durch secundäre Wirkungen von der Anode fortgeführt wurde.

Zur Ventilirung dieser Frage war es nöthig, Umstände aufzusuchen, welche uns durch die aus ihnen hervorgehenden Differenzen zu etwaigen Schlüssen Veranlassung geben können. Ich habe hier besonders meine Aufmerksamkeit auf die bei verschiedenen Temperaturgraden stattfindenden Erscheinungen gerichtet und aus dem Resultat derselben die bekannten Erscheinungen zu erklären versucht.

Im Allgemeinen hatte man bisher schon öfter Untersuchungen über die Quantitäten des Ozons gemacht, welche bei der Electrolyse des Wassers auftreten, und auch gefunden, daß die Menge des Ozons sich umgekehrt verhält wie die Temperatur, bei der die Bildung des Ozons stattfand, also das Maximum bei niedriger, das Minimum bei höherer Temperatur gebildet wird. Aus diesem Umstande glaube ich den Schluß ziehen zu müssen, daß, sobald die Oxydation des Silbers nur durch Ozon bewirkt wird, auch die bei verschiedener Temperatur auftretenden Jonen in irgend einem Verhältniß zu einander stehen, daß also bei höherer Temperatur eine geringere Menge und bei niedriger Temperatur eine größere Menge Superoxyd gebildet werde.

Zur Vergleichung beider Factoren unternahm ich nochmals eine quantitative Bestimmung des Ozons bei einer be-

stimmten Concentration der Säure und bestimmten Intensität des Stromes, aber bei verschiedenen Temperaturgraden.

Die wenigen, bis jetzt über diesen Gegenstand ausgeführten quantitativen Bestimmungen enthalten aber nichts Bestimmtes über die Stromstärke, und ebenso haben sie auch weniger auf Verschiedenheit der Temperatur Rücksicht genommen, konnten also auch nicht an dieser Stelle als maßgebend betrachtet werden. Um nun aber zugleich einen Vergleich zwischen der Ozonbildung und der Bildung des Silbersuperoxyds zu geben, schicke ich hier die des letzteren voraus und lasse erst dann die Bestimmungen des Ozons folgen.

Die Zersetzungsflüssigkeit bestand aus verdünnter Schwefelsäure; es waren auf 1 Th. destillierte Schwefelsäure 5 Th. Wasser genommen, das spec. Gew. war 1,1, also 15 pC. Schwefelsäurehydrat. Die Menge der angewandten Säure betrug 400 Grm. Als Kathode wurde ein 48^{mm} langes und 25^{mm} breites Platinblech verwandt. Die Anode wurde von einem Silberkolben von 60^{mm} Länge, 20^{mm} Breite und 3^{mm} Dicke gebildet. Als Stromerzeuger diente eine Bunsen'sche Kette von 4 Gliedern. Zur Messung der Stromstärke war jedesmal eine Boussole und ein Voltameter eingeschaltet, so wie mittelst eines Regulators die Stromstärke während der Dauer des Versuchs auf gleicher Höhe erhalten.

Bei allen nun folgenden Versuchen wurde die Dauer derselben so weit ausgedehnt, bis im Voltameter 1 Liter Wasserstoff entwickelt war; gewöhnlich dauerte dies 2½ Stunden, bald einige Minuten mehr, bald weniger. Die Ablenkung der Magnetnadel betrug stets 10°.

I. Temp.: — 8° C.

An der Anode AgO 0,072 Grm. = Ag 0,062 Grm.

An der Kathode Ag 0,008 Grm. = Ag 0,008 Grm.

In der Flüssigkeit Ag 0,020 Grm. = Ag 0,020 Grm.

Von der Anode fortgeführtes Ag = 0,090 Grm.

II. Temp. : 0° C.

Anode AgO 0,118 Grm. = Ag 0,103 Grm.

Kathode Ag 0,014 Grm. = Ag 0,014 Grm.

Flüssigkeit Ag 0,022 Grm. = Ag 0,022 Grm.

Ag 0,139 Grm.

III. Temp. : 10° C.

Anode AgO 0,150 Grm. = Ag 0,130 Grm.

Kathode Ag 0,070 Grm. = Ag 0,070 Grm.

Flüssigkeit Ag 0,056 Grm. = Ag 0,056 Grm.

Ag 0,256 Grm.

IV. Temp. : 19° C.

Anode AgO 0,114 Grm. = Ag 0,099 Grm.

Kathode Ag 0,060 Grm. = Ag 0,060 Grm.

Flüssigkeit Ag 0,044 Grm. = Ag 0,044 Grm.

Ag 0,203 Grm.

V. Temp. : 26° C.

Anode AgO 0,103 Grm. = Ag 0,089 Grm.

Kathode Ag 0,301 Grm. = Ag 0,301 Grm.

Flüssigkeit Ag 0,120 Grm. = Ag 0,120 Grm.

Ag 0,510 Grm.

VI. Temp. : 34° C.

Anode AgO 0,069 Grm. = Ag 0,060 Grm.

Kathode Ag 1,175 Grm. = Ag 1,175 Grm.

Flüssigkeit Ag 0,518 Grm. = Ag 0,518 Grm.

Ag 1,753 Grm.

VII. Temp. : 44° C.

Anode AgO 0,052 Grm. = Ag 0,045 Grm.

Kathode Ag 1,938 Grm. = Ag 1,938 Grm.

Flüssigkeit Ag 0,352 Grm. = Ag 0,352 Grm.

Ag 2,335 Grm.

VIII. Temp. : 54° C.

Anode AgO 0,025 Grm. = Ag 0,022 Grm.

Kathode Ag 2,810 Grm. = Ag 2,810 Grm.

Flüssigkeit Ag 0,218 Grm. = Ag 0,218 Grm.

Ag 3,050 Grm.

IX. Temp. : 80° C.

Anode AgO 0,018 Grm. = Ag 0,016 Grm.

Kathode Ag 6,000 Grm. = Ag 6,900 Grm.

Flüssigkeit Ag 0,573 Grm. = Ag 0,573 Grm.

Ag 7,489 Grm.

Zu der nun folgenden Bestimmung des Ozons in dem auf electrolytischem Wege erhaltenen Sauerstoff bediente ich mich eines Apparates, der, so weit er mit dem Ozon in Berührung kam, ganz aus Glas und Porcellanthon angefertigt war.

Die Anode, welche durch einen 30^{mm} langen, in eine Glasröhre eingeschmolzenen Platindraht gebildet wurde, war von einer Thonzelle umgeben. Auf die letztere war eine kleine Glasglocke durch Einschleifen luftdicht befestigt und durch eine an ihrem oberen Ende befindliche Oeffnung mit einem sogenannten Liebig'schen Kugelapparat in Verbindung gesetzt. Die den Kugelapparat mit der Glocke verbindende Glasröhre war in beide Apparate eingeschliffen und mit einer mit etwas Wasser gefüllten Kugel versehen, durch welche das Gas vor seinem Eintritt in den Kugelapparat von der mit übergerissenen Säure befreit wurde. In dem Liebig'schen Kugelapparat befand sich eine neutrale Lösung von jodsäurefreiem Jodkalium. Bei seinem Austritt aus dem Jodkaliumapparat wurde das Gas in einem Literkolben aufgefangen und gemessen. Da hierbei nun aber zugleich die im Apparat vorher enthaltene Luft mit gemessen wurde, so wurde noch nach Beendigung des Versuchs das im Entwicklungsgefäß vorhandene Gas, welches der mitgemessenen Luftmenge gleich sein mußte, mittelst Aspirators durch den Apparat gesogen. Zur Bestimmung der durch das Ozon ausgeschiedenen Jodmenge im Kugelapparat wurde nach der Operation der Inhalt mit etwas Salzsäure und Stärkekleister versetzt und dann mit einer auf $\frac{1}{10}$ Jodlösung gestellten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium titirt und

aus der gefundenen Jodmenge die Quantität des Ozons bestimmt. Da das Ozon bei der Oxydation des Jodkaliums ohne Volumveränderung zersetzt wird, also nur als gewöhnlicher Sauerstoff an dieser Stelle in Rechnung gebracht werden kann, so ist bei den hier angegebenen Zahlenwerthen das Ozon stets als gewöhnlicher Sauerstoff betrachtet und als solcher berechnet.

Die bei der Ozonbestimmung angewandte Schwefelsäure hatte dieselbe Verdünnung wie die in der vorigen Versuchsreihe angewandte; auch wurde zu jedem Versuch eine neue Quantität derselben benutzt. Die Stromstärke war ebenfalls dieselbe, und nur eine Aenderung war in der Dauer des Versuchs, resp. der Menge der entwickelten Gase gemacht. Es wurde nämlich der Versuch immer so weit ausgedehnt, bis ein Liter Sauerstoff entwickelt war, also das Doppelte von der vorigen Versuchsreihe. Da bei späteren Versuchen das Volum des verdichteten Sauerstoffs, also dieselbe Menge, welche durch Jodkalium bestimmt ist, noch in Betracht kommt, so ist gleich bei der Gewichtsmenge des gefundenen Ozons die Gröfse seines Volums bei 0° C. und 760^{mm} B. mit angeführt.

I. Temp. — 8° C.

Ausgeschiedenes Jod 0,157 Grm.

Ozon (gewöhnl. O) 0,0099 Grm.

Vol. 6,92 CC.

II. Temp. 0° C.

Jod 0,1268 Grm.

Ozon 0,008 Grm.

Vol. 5,6 CC.

III. Temp. 10° C.

Jod 0,0824 Grm.

Ozon 0,005 Grm.

Vol. 3,5 CC.

IV. Temp. 18° C.

Jod 0,0375 Grm.

Ozon 0,0023 Grm.

Vol. 1,64 CC.

V. Temp. 26° C.

Jod 0,0229 Grm.

Ozon 0,0015 Grm.

Vol. 1,05 CC.

VI. Temp. 36° C.	VII. Temp. 44° C.
Jod 0,015 Grm.	Jod 0,0137 Grm.
Ozon 0,00095 Grm.	Ozon 0,0008 Grm.
Vol. 0,66 CC.	Vol. 0,60 CC.
VIII. Temp. 54° C.	IX. Temp. 80° C.
Jod 0,0117 Grm.	Jod 0,0098 Grm.
Ozon 0,0007 Grm.	Ozon 0,0006 Grm.
Vol. 0,52 CC.	Vol. 0,42 CC.

Vergleicht man die Zahlenwerthe der vorigen Versuchsreihe mit der letzteren, so wird man im Allgemeinen die eben ausgesprochene Voraussetzung bestätigt finden: Es vermindert sich die Menge des an der Anode gebildeten Silber-superoxyds ebenso wie die des Ozons bei Erhöhung der Temperatur und vergrößert sich bei Erniedrigung derselben. Es gewinnt also hierdurch schon die Ansicht, daß das vom + Pole gebildete Silberoxyd durch Ozon gebildet ist, einen Grund ihrer Berechtigung.

Eine scheinbare Inconsequenz im Verhalten beider Körper findet sich indeß auch hier. Bei der Temperatur unter 10° C. nimmt die Menge des AgO im Gegensatz zum Verhalten bei höheren Temperaturen als 10° C. in bestimmter Weise wieder ab, während anderseits die Menge des Ozons im umgekehrten Verhältniß steht und bei Temperaturen unter 10° C. bedeutend zunimmt. Dieses merkwürdige Verhalten des AgO läßt sich auf diese Weise erklären, daß man beim Ozon eine geringere Wirkung auf Silber bei niedrigeren Temperaturen annimmt, also daß nicht alles an der Silberanode entbundene Ozon zur Bildung von Superoxyd verwandt wird, sondern ein gewisser Theil desselben sich noch im unzersetzten Zustande an der Electrode vorfindet.

Einige in dieser Richtung angestellte Versuche ließen bald die Zulässigkeit dieser Annahme erkennen. Es wurden zwei Versuche, einer bei 0° C. und der andere bei — 10° C.

in derselben Weise ausgeführt, wie oben bei den Bestimmungen des Ozons, nur mit der Abänderung, daß am $+$ Pol an die Stelle des Platindrahts ein Silberkolben gesetzt wurde. In beiden Fällen wurde im Jodkaliumapparat eine Abscheidung von Jod bemerkt, und das Gas zeigte den bekannten Geruch nach Ozon. Bei dem bei -10° C. ausgeführten Versuche wurde die Menge des ausgeschiedenen Jods bestimmt. Es waren 0,0063 Grm. Jod ausgeschieden, welches 0,0004 Grm. Ozon ($\mp$ O) entspricht.

Es giebt uns dieses wieder einen neuen Beweis für die Annahme Wöhler's, daß das AgO am $+$ Pole nur durch Ozon gebildet sein kann; denn da die Bildung des AgO und Ozons bei höheren Temperaturen als 10° C. im gleichen Verhältniß zu einander stehen, bei Temperaturen von 10° C. abwärts das entstandene minus in der Superoxydbildung durch das Freiwerden von Ozon bedingt ist, also stets von der vorhandenen Menge dieses Körpers abhängig ist, so ist wohl ohne Zweifel die Erklärung und Begründung der obigen Annahme dadurch gegeben; zugleich auch wird dadurch die Menge Ozon annähernd bestimmt, welche in Wirklichkeit bei der Electrolyse des Wassers gebildet wird.

Es würde nun hier vielleicht noch der Einwand gemacht werden können, daß ein gewisser Theil des Silbersuperoxyds durch die Zersetzung des in Lösung befindlichen schwefelsauren Silbers gebildet sein könne, was um so mehr nahe liegt, da besonders bei der bei höheren Temperaturen ausgeführten Zersetzung in der Flüssigkeit eine ziemlich beträchtliche Menge Silber enthalten ist, z. B. bei 54° C. sind es 0,218 Grm. und bei 80° C. schon 0,573 Grm. Silber, also eine Concentration, wobei durch Electrolyse zwischen Platinelectroden schon Silbersuperoxyd abgeschieden wird.

Zur Beseitigung dieses Einwandes wurde die bei verschiedenen Temperaturen erhaltene Flüssigkeit zwischen

Platinelectroden bei derselben Temperatur zersetzt, bei welcher die Lösung von schwefelsaurem Silber vorhin erhalten worden war. Es zeigte sich bei keinem Versuch eine Abscheidung von Silbersuperoxyd.

Nach den bis jetzt mitgetheilten Thatsachen ist es nun wohl gerechtfertigt, wenn man annimmt, daß die Bildung des Silbersuperoxyds am positiven Pole nur eine Folge sei der Oxydation des Silbers durch das an demselben Pole bei der Electrolyse des Wassers gebildete Ozon.

Es erübrigt jetzt nur noch, zu untersuchen, auf welche Weise das Erscheinen des metallischen Silbers am — Pole neben der Bildung des Superoxyds am + Pole zu erklären ist, ob beide von einander unabhängig sind oder in gewissen Beziehungen zu einander stehen.

Bevor Silber am — Pole auftreten kann, ist es nothwendig, daß dieses Metall in Lösung dort vorhanden ist. Eine Lösung von Silber entsteht nun aber bei der Electrolyse des Wassers, zugleich neben Silbersuperoxyd, sobald eine Anode von Silber angewandt wird; aus dieser Lösung nur allein kann das Silber nach den allgemeinen Gesetzen der Electrolyse abgeschieden sein. Es würden also hier nur die Facta festzustellen sein, welche eine Lösung des Silbers an dieser Stelle bewirken können.

Nach dem Vorgange, welcher bei der Electrolyse des Wassers stattfindet, können nur drei derartige Fälle als möglich betrachtet werden, nämlich : eine Zersetzung des Superoxyds durch die verdünnte Schwefelsäure, eine directe Oxydation des Silbers durch den am + Pol auftretenden inactiven Sauerstoff, und endlich drittens durch Zersetzung des Silbersuperoxyds durch das bei der Electrolyse des Wassers am + Pole gebildete Wasserstoffsuperoxyd.

Schon seit längerer Zeit ist es bekannt, daß concentrirte Schwefelsäure auf Silbersuperoxyd in der Weise zersetzend

einwirkt, daß einerseits schwefelsaures Silber gebildet, andererseits aber Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird. Der letztere soll nach den Versuchen von Schönbein *) etwas Ozon enthalten und zur Darstellung dieses Körpers sich das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure zu AgO benutzen lassen. Eine ähnliche Wirkung der verdünnten Schwefelsäure ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden, und es war daher nöthig, das Verhalten des AgO zu verdünnter Schwefelsäure noch durch Versuche festzustellen.

Zu diesem Zweck wurde sowohl das aus einer Silberlösung zwischen Platinelectroden erhaltene, als auch das auf einer Silberanode bei der Zersetzung des Wassers erhaltene Silbersuperoxyd verwandt. Bei beiden Superoxyden zeigte sich dasselbe Verhalten zu verdünnter Schwefelsäure wie zu concentrirter Säure; es wurde allmählig unter Sauerstoffentwicklung aufgelöst. Der freiwerdende Sauerstoff war bei Anwendung der verdünnten Schwefelsäure frei von Ozon.

Wie in der ersten Versuchsreihe zu ersehen ist, steigt die Menge des am — Pole abgeschiedenen Silbers, so wie die Menge des in Lösung befindlichen Silbers, mit der Temperatur, bei der die Electrolyse ausgeführt wurde. War es auch jetzt schon unwahrscheinlich, daß alles bei höherer Temperatur von der Anode fortgeführte Silber vorher als Silbersuperoxyd vorhanden gewesen sei, wie weiter unten noch präciser bewiesen werden wird, so konnte doch immerhin bei Erhöhung der Temperatur durch energische Einwirkung der verdünnten Säure dieses Plus von weggeführtem Silber dennoch theilweise vom Superoxyd der Anode herkommen und durch die bei höherer Temperatur gesteigerte Wirkung

*) Journal f. pract. Chemie LXVI.

der Säure in größerer Menge zersetzt und dadurch die Flüssigkeit an Silber bereichert worden sein.

Es wurden hier einige Versuche in dieser Richtung angestellt und zugleich auch verglichen die Zersetzung des Silbersuperoxyds durch verdünnte Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise und bei der Electrolyse des Wassers. Zu ersterem Zweck wurde einfach eine gewisse Menge AgO , welches bei Zersetzung des Wassers auf einer Silberanode gewonnen war, in einem Platinlöffel während einer bestimmten Zeit und verschiedener Temperatur der Wirkung der verdünnten Schwefelsäure ausgesetzt. Andererseits wurde dann eine gleiche Quantität AgO bei derselben Temperatur und während derselben Zeit in einem Platinlöffel, der zugleich als Anode diente, der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure ausgesetzt, während gleichzeitig durch dieselbe der Strom passirte und Wasser zersetzte. Die Säure und Stromstärke war hier dieselbe, wie bei den vorhergehenden Versuchen.

I. Temperatur 10°C . Dauer des Versuchs $1\frac{1}{2}$ Stunden. Angewandtes $\text{AgO} = 0,2$ Grm.

Es wurden während der Electrolyse des Wassers gelöst $= 0,063$ Grm. AgO ; davon am — Pole abgeschiedenes Ag , entsprechend $0,046$ AgO
und in der Flüssigkeit noch gelöstes $\text{Ag} = 0,017$ AgO
 $0,063$ Grm. AgO .

Von derselben Menge AgO unter gleichen Bedingungen auf gewöhnliche Weise der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure ausgesetzt, wurden gelöst $0,056$ Grm. AgO .

II. Temperatur 44°C . $\text{AgO} = 0,2$ Grm.

Während der Electrolyse gelöstes $\text{AgO} = 0,155$ Grm.

am — Pole	$\text{Ag} = 0,135$ Grm. AgO
in der Flüssigkeit	$\text{Ag} = 0,020$ „ „
	$0,155$ Grm. AgO .

Auf gewöhnliche Weise zersetztes $\text{AgO} = 0,147$ Grm.

III. Temperatur 80°C . $\text{AgO} = 0,2$ Grm.

Bei beiden Versuchen wurde alles AgO in 20 Minuten unter stürmischer Entwicklung von Sauerstoff gelöst.

Durch diese wenigen Versuche ist zur Genüge dargethan, daß das am — Pole abgeschiedene und das in Lösung befindliche Silber theilweise durch Zersetzung des AgO durch die verdünnte Schwefelsäure fortgeführt ist, und deshalb auch die Quantität des noch an der Anode vorhandenen AgO nicht ein Maß ist für das in Wirklichkeit während der ganzen Dauer der Electrolyse gebildete Silbersuperoxyd, sondern es ist stets ein Theil des in Lösung und am — Pol befindlichen Silbers dem noch an der Anode vorhandenen Silbersuperoxyde hinzuzuaddiren.

Das bei den obigen Versuchen bei der Electrolyse auftretende geringe plus an zersetztem AgO läßt sich wohl einfach durch die größere Concentration der Säure in der Nähe des + Pols und durch die hierdurch vermehrte Wirkung derselben erklären.

Die Menge des Silbersuperoxyds, welche durch die verdünnte Schwefelsäure während der Action an der Anode zersetzt wurde, läßt sich natürlich nur approximativ bestimmen; es steht uns kein directer Weg zu Gebote, auf dem wir zur Kenntniß der Quantität des in Wirklichkeit gebildeten Silbersuperoxyds gelangen könnten. Vielleicht die einzige annähernde Schätzung der direct gebildeten Superoxydmenge giebt die Entstehung dieses Körpers selbst an, wenn man das Superoxyd als nur durch Ozon gebildet betrachtet.

Bei Vergleichung der Ozonmengen, welche bei verschiedenen Temperaturen gebildet werden, mit den Quantitäten des bei gleicher Temperatur gebildeten Silbersuperoxyds fand sich bei den Temperaturgraden unter 10°C. eine Abnahme in der am + Pol auftretenden Menge AgO , sowie überhaupt eine Abnahme in der von der Anode fortgeführten Silbermenge. Es wurde sodann bewiesen, daß der Grund zu diesem abweichenden Verhalten in der Superoxydbildung

darin seine Erklärung finde, daß ein Theil des gebildeten Ozons nicht zur Wirkung gelange und als solches in dem am $+$ Pole auftretenden Sauerstoffgase noch vorhanden sei, wodurch natürlich die Menge des auftretenden AgO verringert werden mußte, obgleich das Ozon bei Erniedrigung der Temperatur sich stets vermehrte. Durch dieses Verhalten glaube ich zu der Voraussetzung berechtigt zu sein, wenn ich annehme, daß alles Silber, welches bei der von 10° C. abwärts an stattfindenden Electrolyse von der Anode fortgeführt wird, als die in Wirklichkeit gebildete Menge Silbersuperoxyd anzusehen ist. Es würde sich mit den bis jetzt gemachten Beobachtungen über das Verhalten des Ozons zum Silber und anderen oxydablen Stoffen nicht vereinbaren lassen, wollte man annehmen, daß der am $+$ Pole auftretende inactive Sauerstoff eine Oxydation des Silbers dann noch bewirken könne, wenn schon der Affinität des Ozons zum Silber bestimmte Grenzen gesetzt sind und dieses nicht mehr im Stande ist, seine große oxydirende Wirkung bei jener Temperatur gegen das Silber vollständig zu äußern.

Bei den Temperaturen über 10° C. wird man nicht mehr im Stande sein, mit Bestimmtheit die direct gebildete Menge Silbersuperoxyd zu verfolgen, sondern es tritt hier ein Umstand ein, der auf das Resultat der Electrolyse von großem Einfluß ist. Es ist dieses die Oxydation des Silbers durch den am $+$ Pole, im Status nascendi auftretenden Sauerstoff, und die dadurch bedingte Vermehrung des Silbers in der Lösung und am $-$ Pol.

Läßt man die Menge des Silbers, welche bei höheren Temperaturen als die gewöhnliche von der Anode weggeführt ist, unberücksichtigt, so wird man sich vielleicht zu Anfang der Ansicht hinneigen, daß das am $-$ Pole abgeschiedene und das in der Flüssigkeit befindliche Silber nur allein durch Zersetzung des Silbersuperoxyds durch die Säure

fortgeführt ist, besonders da man bei Unterbrechung des Stromes die Wirkung der Säure durch das Aufsteigen von Sauerstoffgas an der Anode von Anfang an beobachten kann. Bei gewissen Temperaturen, bis etwa 10^0 C., wird diese Anschauung die richtige sein; bei der bei höheren Temperaturen ausgeführten Electrolyse läßt sie sich jedoch nicht mehr durchführen. Bei der über 10^0 C. liegenden Temperatur ist mit der Erhöhung der Temperatur stets eine Vermehrung des fortgeführten Silbers verbunden, wovon nur immer ein kleiner Theil der Zersetzung der Schwefelsäure auf das Superoxyd und alles übrige der Oxydation durch den am $+$ Pole auftretenden Sauerstoff zuzuschreiben ist.

Einen bestimmten Beweis für die Unzulässigkeit der Ansicht, daß alles am $-$ Pole und in der Flüssigkeit auftretende Silber vom Silbersuperoxyd des $+$ Pols herrühre und dasselbe durch die verdünnte Schwefelsäure von hier fortgeführt sei, giebt das Gesetz der äquivalenten Zersetzung des galvanischen Stromes.

Nach diesem Gesetze werden bekanntlich von den verschiedenen chemischen Verbindungen durch dieselbe Menge Electricität in einerlei Zeit stets äquivalente Mengen zersetzt. Es wird an dieser Stelle, bei der Electrolyse des Wassers mit einer Silberanode, also auch im Zersetzungsgefäße stets dieselbe Menge Sauerstoff und Wasserstoff auftreten, wie in dem eingeschalteten Voltameter.

Bei der bei 80^0 C. ausgeführten Zersetzung in der ersten Versuchsreihe sind nun 7,489 Grm. Silber von der Anode fortgeführt, während zugleich in derselben Zeit im Voltameter 1 Liter Wasserstoff, also auch $\frac{1}{2}$ Liter Sauerstoff entwickelt wurde. Ein halber Liter Sauerstoff bei 0^0 C. u. 760 B. wiegt 0,7149 Grm.; diese Menge würde bei Oxydation des Silbers zu Silbersuperoxyd 5,54 Grm. AgO (4,817 Grm. Ag) entsprechen. Bei der bei 80^0 C. stattgefundenen Zersetzung

ist nun aber die doppelte Menge Silber oxydirt, und es würde auch eine fast doppelt so große Menge Sauerstoff, als in Wirklichkeit gebildet ist, zur Bildung von AgO nöthig gewesen sein. Dieses ist aber nach dem allgemeinen Gesetze der äquivalenten Zersetzung des galvanischen Stromes nicht möglich, und man kann daher mit Bestimmtheit annehmen, daß bei höheren Temperaturen als die mittlere die ganze Menge Silber, welche von der Anode fortgeführt wurde, bis auf wenige Centigramme oder Milligramme durch den gewöhnlichen Sauerstoff oxydirt worden ist und nicht durch Zersetzung des AgO durch die Schwefelsäure in Lösung und von da an den — Pol geführt wurde. Bei den von 80°C . abwärts liegenden Temperaturen wird jenes Verhältniß allmählig aufgehoben; es ist hier ein Theil des fortgeführten Silbers als zersetztes Superoxyd anzusehen und also auch dem noch vorhandenen Superoxyd hinzuzufügen.

Das oben angegebene Gewicht von $\frac{1}{2}$ Liter Sauerstoff weicht in Bezug auf Temperatur und Druck ein wenig vom wahren ab; diese kleine Differenz wird durch den Sauerstoff, welcher an der Silberanode noch in geringer Menge auftritt, wieder reichlich ausgeglichen.

Es bleibt jetzt noch übrig, auch das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds, als Zersetzungsmittel des Silbersuperoxyds, einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Eine charakteristische Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds ist, die Superoxyde der Metalle bei Gegenwart von Säure zu einer niedrigeren Oxydationsstufe zu desoxydiren, unter gleichzeitiger Zersetzung des ersteren zu Wasser und Sauerstoff. Das Superoxyd des Metalls zerlegt sich ebenfalls in Sauerstoff und Oxyd resp. Oxydul, welches dann mit der freien Säure in Verbindung tritt.

Wirkt also das bei der Electrolyse des Wassers gebildete Wasserstoffsuperoxyd auf das gleichzeitig am $+$ Pole

abgeschiedene Silbersuperoxyd ein, so wird sich unter Entwicklung von Sauerstoff schwefelsaures Salz bilden, welches theilweise in Lösung bleibt, theils aber durch Zersetzung des Stromes wieder in Metall, welches sich am — Pole abscheidet, und in Sauerstoff und Säure, welche nach dem + Pole wandern, zerlegt wird.

Nach den bis jetzt nur allein von Meidinger *) ausgeführten Untersuchungen über die Bildung von HO bei der Electrolyse des Wassers war zu vermuthen, daß dieser Körper bei der Ueberführung des Silbers vom positiven zum negativen Pole eine nicht unbedeutende Rolle spielen werde.

Meidinger entdeckte zuerst bei seiner Untersuchung über voltametrische Messungen, daß bei der Electrolyse des Wassers neben Ozon auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Er schließt aus seinen Untersuchungen, daß die bei der Zersetzung des Wassers unter gewissen Umständen in dem Gasvolum auftretende Differenz hauptsächlich in der Bildung von HO seine Ursache finde, und daß dieser Körper unter gewissen günstigen Umständen in sehr großen Quantitäten bei der Electrolyse des Wassers auftreten könne.

Directe quantitative Bestimmungen des HO sind von Meidinger nicht gemacht; er nimmt einfach an, daß aller Sauerstoff, welcher am + Pole verschwunden ist, zur Bildung von HO verwandt ist. Bei diesen Voraussetzungen ist er denn zu ungewöhnlichen und höchst merkwürdigen Resultaten gelangt.

Bei einem Versuche erhielt Meidinger z. B. in 40 Minuten einen Verlust von 93 CC. Sauerstoff, also in 12 Stunden 3600 CC., was 11 Grm. HO entspricht. Meidinger glaubt sogar, daß dieses Verhalten sich practisch zur Darstellung des HO verwenden lasse.

*) Diese Annalen LXXXVIII, 57.

Da von Meidinger bei seiner Untersuchung keine directen quantitativen Bestimmungen gemacht worden sind, so war es bei vorliegender Untersuchung zuerst nothwendig, die bei der Electrolyse des Wassers gebildete Menge des HO quantitativ zu bestimmen.

Bei den zu diesem Zweck ausgeführten Experimenten bin ich nun aber zu Resultaten gelangt, welche mit den Ansichten Meidinger's in keiner Weise zu vereinigen sind, und besonders die Annahme Meidinger's, dafs das bei der Electrolyse des Wassers bei gewissen Umständen erhaltene minus im Volum des Sauerstoffs nur einer Bildung von HO zuzuschreiben sei, sehr in Frage stellen.

Zersetzt man eine verdünnte Schwefelsäure von der Concentration, wie sie bei den vorhergehenden Versuchen angewandt wurde, durch den electrischen Strom zwischen Platinelectroden, so wird man nach einiger Zeit in der Flüssigkeit auf Zusatz von Jodkalium und Stärkekleister eine Bläuung des letzteren wahrnehmen. Fügt man zu derselben Flüssigkeit andere charakteristische Reagentien auf HO, z. B. Kaliumpermanganat oder chromsaures Kalium, so wird man nicht die geringste Reaction, weder Entfärbung noch Bläuung, auftreten sehen.

Bei einem anderen Versuche, wo die Anode von einer Thonzelle umgeben war, konnte eben so durch Chamäleon und Chromsäure keine Reaction erhalten werden, obgleich zu 400 Grm. der zersetzten Flüssigkeit nur zwei Tropfen einer Zwanzigstel-Normallösung von Kaliumpermanganat hinzugefügt wurden.

Nach diesen negativen Resultaten liefs sich wohl annehmen, dafs die Menge des HO, die bei der Electrolyse des Wassers gebildet wurde, nur eine ungeheuer geringe sein mufste. In $\frac{1}{2}$ Liter verdünnter Schwefelsäure, welche nur 0,001 Grm. HO enthält, bekommt man mit Chamäleon

noch die deutlichste Reaction, und ebenso wird man in derselben Menge Flüssigkeit mit einem Gehalt von 3 bis 4 Milligramm. HO mit Chromsäure noch eine charakteristische Reaction wahrnehmen können. In der durch den Strom zersetzten Säure konnte also, da durch Chamäleon nicht die geringste Reaction erhalten wurde, nicht einmal jene geringe Menge HO enthalten sein; dafs dennoch durch Jodkalium die Gegenwart des HO angezeigt wurde, giebt bei der ausgezeichneten Empfindlichkeit desselben gegen HO noch keinen Beweis für das Vorhandensein einer solchen Menge, die bei der vorliegenden Untersuchung hätte zur Berücksichtigung gelangen können.

Es drängt sich hier unwillkürlich die Frage auf, ob nicht auch im Verlauf der Electrolyse gröfsere Mengen HO gebildet werden können, die durch den zersetzenden Einflufs der übrigen Ionen wieder zersetzt worden sind. Es konnte z. B. der an der Kathode auftretende Wasserstoff oder das mit dem HO an derselben Electrode gebildete Ozon zersetzend auf das eben gebildete HO wirken und dieses gleich wieder nach seiner Bildung auf seinen Ursprung zurückführen.

Eine theilweise Bestätigung findet diese Annahme durch die folgenden Versuche.

Es wurde zu 400 Grm. verdünnter Schwefelsäure von 1,1 spec. Gewicht während der Zersetzung durch den Strom eine verdünnte Lösung von HO allmählig hinzugefügt und dann nach Beendigung des Versuchs die noch unzersetzt gebliebene Menge HO bestimmt. Die Zersetzung wurde bei allen Versuchen bei gleicher Temperatur, bei 12° C., ausgeführt und so lange ausgedehnt, bis im Voltameter 1 Liter Wasserstoff entwickelt war. Die Electroden bildeten 2 Zoll lange Platindrähte. Bei den ersten beiden Versuchen war der positive resp. negative Pol von einem schützenden Glas-

cylinder umgeben, dessen Inhalt durch eine kleine seitliche Oeffnung mit dem übrigen Inhalte in Communication stand. Die Lösung des HO wurde während des Versuchs allmählig zu der Flüssigkeit des kleinen Cylinders hinzugefügt; ihr Gehalt an HO betrug in 20 CC. 3 Milligramm. Als Titirflüssigkeit diente eine auf Oxalsäure gestellte Lösung von Kaliumpermanganat. 20 CC. Lösung des HO = 16 CC. KMnO^4 .

I. Der + Pol vom Cylinder umgeben.

20 CC. Lösung von HO vor der Electrolyse = 16 CC. KMnO^4

nach " "	=	10,5 " "
Zersetztes HO	=	5,5 CC. KMnO^4
	=	0,001 Grm. HO.

II. Der — Pol vom Cylinder umgeben.

20 CC. HO vor der Electrolyse = 16 CC. KMnO^4

nach " "	=	6,4 " "
Zersetztes HO	=	9,6 CC. KMnO^4
	=	0,0018 Grm. HO.

III. Beide Pole frei in der Flüssigkeit.

20 CC. HO vor der Electrolyse = 16 CC. KMnO^4

nach " "	=	8,8 " "
Zersetztes HO	=	7,2 CC. KMnO^4
	=	0,0013 Grm. HO.

Aus diesen Versuchen geht schon zur Genüge hervor, dafs die freiwerdenden Ionen auf das HO eine mehr oder weniger starke, zersetzende Wirkung äufsern können. Ganz besonders wird die Menge des HO durch den am — Pole auftretenden Wasserstoff beeinträchtigt, hier beträgt die Menge des zersetzten HO 60 pC.

Wie sich aus diesen Resultaten schliessen läfst, wird, sobald sich wirklich bei der Electrolyse des Wassers eine gröfsere Menge HO bildet, die direct gebildete Menge HO nach der Beendigung des Experiments sich nicht mehr in jener Menge vorfinden; der noch unzersetzte Theil wird

unter den günstigsten Umständen vielleicht nur die Hälfte des wirklich gebildeten Wasserstoffsuperoxyds repräsentiren.

Wie aber schon bemerkt wurde, ist von Meidinger angenommen, daß der am $+$ Pole unter gewissen Umständen auftretende Verlust an Sauerstoff hauptsächlich der Bildung von HO zuzuschreiben sei, jedoch ohne weitere Begründung dieser Annahme durch directe quantitative Versuche. In dem Vorhergehenden habe ich nun aber gezeigt, daß die Menge von HO eine verschwindend kleine ist, ja so geringfügig, daß sie nicht durch unsere besseren Bestimmungsmittel quantitativ ermittelt werden kann. Es ist also im hohen Grade unwahrscheinlich, daß die Differenz im Volum des Sauerstoffs, die nach Meidinger's Versuchen sehr bedeutend sein kann, nur einer Bildung von HO zuzuschreiben ist.

Es sind indeß die bisher angeführten Gründe gegen die Meidinger'sche Ansicht nicht vereinzelt, es lassen sich auch noch gewichtigere dagegen vorbringen. Stellt man der Annahme Meidinger's die hier mitgetheilten Versuche und Resultate gegenüber, so wird man sich vielleicht zu der Ansicht hinneigen, daß dennoch die Meidinger'sche Annahme die richtige sein könne, indem man annimmt, daß der verschwundene Sauerstoff zur Bildung von HO verwandt worden ist, dieses aber gleich nach seiner Bildung durch die an beiden Polen auftretenden Ionen vernichtet wurde und unserer Wahrnehmung dadurch entging.

Sobald man nicht quantitativ zu Werke geht, wird dieser Mittelweg zur Erklärung der obigen Erscheinung genügen; anders gestaltet sie sich aber, sobald man versuchen wird, sie durch Zahlen zu belegen.

Wird das bei der Electrolyse des Wassers gebildete Wasserstoffsuperoxyd durch den Wasserstoff der Kathode zersetzt, so wird sich einfach Wasser bilden. Es findet also eine der zersetzten Menge HO äquivalente Consumption von

Wasserstoff statt und folglich wird auch ein minus im Volum des Wasserstoffs am — Pole auftreten. Ist dagegen anderseits eine Zersetzung des HO durch das am + Pole gebildete Ozon eingetreten, so wird hier keine Veränderung im Volum des Sauerstoffs zu bemerken sein, indem das vorher durch Oxydation des H_2O zu HO verbrauchte Sauerstoffquantum, jetzt wieder durch die Zersetzung des HO durch Ozon, welche wieder H_2O und Sauerstoff geben, regenerirt wird.

Es würde also bei diesen Voraussetzungen die quantitative Bestimmung der Jonen zu entscheiden haben, welche Ansicht der Wirklichkeit am Meisten nahe kommt, ob überhaupt die bei der Electrolyse des Wassers gebildete Menge HO bei der Ueberführung des Silbers zu berücksichtigen ist, und dieser Körper, wenn seine Menge wirklich beträchtlich ist, fast allein die unter Umständen auftretende grofse Differenz im Volum des Sauerstoffs bedingen kann.

Ich habe hier zunächst Versuche über die Quantität der abgeschiedenen Jonen mit der bisher gebrauchten Säure von 1,1 spec. Gewicht angestellt, und darauf die gleichen Versuche mit einer Säure und unter denselben Umständen, wie sie Meidinger bei seiner Untersuchung angewandt hat, wiederholt.

Als Mafs für die Quantität des durch den Strom zersetzten Wassers benutzte ich das Poggendorff'sche s. g. Silbervoltameter, welches bekanntlich sehr genaue Beobachtungen zuläfst. Aus der Menge des abgeschiedenen Silbers wurde die Volumgröfse der freigewordenen Jonen berechnet und dann mit den erhaltenen, bei bestimmter Temperatur und Druck gemessenen Gasvolumen verglichen.

Da bei der Bestimmung der Jonen alle Möglichkeiten, welche eine Differenz in dem Volum derselben veranlassen konnten, hier zur Berücksichtigung kommen mußten, so wurde auch noch aufser der Bestimmung der freigewordenen

Jonen eine Bestimmung der Gasmenge angenommen, welche von der zersetzten Flüssigkeit absorbiert worden war. Die Ausführung dieser Bestimmung wird weiter unten betrachtet werden.

Die Stromstärke war bei allen Versuchen ähnlich dem vorhergehenden, bei einer Ablenkung von 10^0 . Die beiden Electroden bestanden aus je 2 Zoll langen, in Glasröhren eingeschmolzenen Platindrähten. Zur möglichsten Verminderung der Absorption der Gase von der zu zersetzenden Flüssigkeit wurde diese nur in der möglichst geringsten Menge angewandt, weshalb denn auch die Mefscylinder nur eine beschränkte Gröfse von 150 CC. haben konnten; bei ihrer Anfüllung mit Gas wurden sie, während der Strom unterbrochen war, in gröfsere graduirte Cylinder umgefüllt, und hierin nach einiger Zeit, nachdem das Gas die Lufttemperatur angenommen hatte, gemessen.

I. Zersetzungsflüssigkeit 600 CC.

Temperatur derselben 0^0 C.

Im Voltameter abgeschiedenes Silber

= 7,1 Grm. entspricht H = 736 CC. } bei 0^0 C. und
O = 368 " } 760 B.

Erhalten

752 CC. Wasserstoff bei 4^0 C. u. 755^m B. =

730 CC. " bei 0^0 C. u. 760^m B.

Berechnet 736 CC.

Gefunden 730 "

Verlust 6 CC. Wasserstoff.

356 CC. Sauerstoff bei 4^0 C. und 755^m B. =

346 CC. " bei 0^0 C. und 760^m B.

Berechnet 368 CC.

Gefunden 346 "

Verlust 22 CC. Sauerstoff.

In 600 CC. Flüssigkeit waren gelöst an Gas 6,6 CC.

Der Ozongehalt von 356 CC. O, als gewöhnlicher O berechnet = 1,99 CC.

II. Temp. 10° C.

Im Voltameter abgeschiedenes Silber

= 6,68 Grm. = H, 692 CC.

O, 346 "

Erhalten

750 CC. Wasserstoff bei 15° C. u. 748^m B. =687 CC. " bei 0° C. u. 760^m B.

Berechnet 692 CC.

Gefunden 687 "

Verlust 5 CC. Wasserstoff.

358 CC. Sauerstoff bei 15° C. u. 748^m B. =328 CC. " bei 0° C. u. 760^m B.

Berechnet 346 CC.

Gefunden 328 "

18 CC. Sauerstoff.

In 600 CC. Flüssigkeit waren gelöst 5,4 CC. Gas.

358 CC. Sauerstoff enthielten 0,58 CC. Ozon.

III. Temp. 20° C.

Im Voltameter abgeschiedenes Silber

= 6,87 Grm. = H, 712 CC.

O, 356 "

Erhalten

773 CC. Wasserstoff bei 15° C. u. 742^m B. =705 CC. " bei 0° C. u. 760^m B.

Berechnet 712 CC.

Gefunden 705 "

Verlust 7 CC. Wasserstoff.

378 CC. Sauerstoff bei 15° C. u. 742^m B. =344 CC. " bei 0° C. u. 760^m B.

Berechnet 356 CC.

Gefunden 344 "

Verlust 12 CC. Sauerstoff.

In 600 CC. Säure waren gelöst 3,6 CC. Gas.

378 CC. Sauerstoff enthalten 0,39 CC. Ozon.

Schon diese drei Versuche werden hinreichen, die vorhin ausgesprochene Ansicht über die Quantität der Wasserstoffsuperoxydbildung bei der Electrolyse des Wassers zu

bestätigen, und gleichzeitig am Besten beweisen, daß man keinen großen Fehler begehen wird, wenn man bei der Ueberführung des Silbers die Einwirkung des HO auf das am $+$ Pole gebildete AgO ganz vernachlässigt. Es ist selbstverständlich, daß diese Annahme nur für die Zersetzungen bestimmend ist, bei welchen eine Säure von 1,1 spec. Gew. zur Anwendung gekommen ist; bei einer größeren Concentration der Säure ist das Verhalten der Ionen, wie weiter unten gezeigt werden wird, ein wesentlich verschiedenes von dem Verhalten derselben bei jener Concentration.

Der sehr geringe Verlust von Wasserstoff bei allen drei Versuchen ist für den vorliegenden Zweck hier weiter gar nicht zu berücksichtigen; er zeigt uns aber, daß an eine Zersetzung des HO durch Wasserstoff in diesen Fällen nicht zu denken ist. Dieser geringe Verlust, der bei allen drei Versuchen fast gleich ist, wird jedenfalls außer den kleinen unvermeidbaren Fehlern beim Ablesen der Temperatur und des Barometerstandes hauptsächlich durch Strömungen in der Flüssigkeit und Absorption der Säure entstanden sein. Dasselbe läßt sich auch theilweise vom Verlust des Sauerstoffs sagen. Die größte Menge des von der Flüssigkeit absorbirten Gases bestand aus Sauerstoff. Bei jedem Versuch wurde noch besonders das Verhalten des KMnO_4 und des Jodkaliumkleisters zur Flüssigkeit beobachtet. Durch ersteres konnte an keiner Stelle eine Reaction erhalten werden; die Bläuung des letzteren, obgleich anscheinend sehr intensiv, verschwand sogleich wieder auf Zusatz von einigen Tropfen einer Lösung von dithionigsaurem Natrium. Die Menge des HO, welche nach der Electrolyse noch in der Flüssigkeit vertheilt war, konnte demnach nur eine ungeheuer geringe sein, jedenfalls nicht einmal 1 Milligrm. betragen.

Die quantitative Bestimmung der gelösten Gase wurde in folgender Weise ausgeführt :

Eine etwa 100 Grm. Wasser fassende, einerseits in eine lange feine Spitze und anderseits in eine etwa 2 Zoll lange Röhre ausgezogene Kugel, wurde so weit mit Wasser angefüllt, dafs nur noch etwa $\frac{1}{4}$ vom Raum derselben mit Luft angefüllt war. Die nach unten gehende Röhre war mittelst eines engen Gummischlauchs mit einer anderen, gerade 200 CC. fassenden Kugel, welche die untersuchende Flüssigkeit enthielt, in Verbindung gesetzt; die Communication zwischen beiden Kugeln war durch eine Klemmschraube unterbrochen.

Es wurde zuerst die obere kleine Kugel auf die Weise luftleer gemacht, dafs der Inhalt derselben auf einem Sandbade so lange im stärksten Kochen erhalten wurde, bis etwa nur noch der vierte Theil des Wassers im Rückstande war, und dann während des Kochens in feine Spitze zugeschmolzen. Jetzt erst wurde die Klemmschraube zwischen beiden Kugeln geöffnet, und die untere, die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltende Kugel in erhitztes Wasser getaucht. Schon gleich nach dem Oeffnen der Klemmschraube beobachtete man das Aufsteigen von Gasbläschen, was sich beim Erwärmen der Kugel immer mehr verstärkte, bis endlich die Flüssigkeit zwischen 50 u. 60° C. in's Kochen gelangte. Sie wurde dann hierin etwa 5 Minuten erhalten, dann durch das Schliessen der Klemmschraube die Communication zwischen beiden Kugeln wieder unterbrochen und die obere Kugel von der unteren getrennt. In der zugeschmolzenen Kugel mußte jetzt alles Gas vorhanden sein, welches vorher in der Flüssigkeit gelöst war. Um das Volum des Gases zu bestimmen, wurde nun die Spitze unter Quecksilber abgebrochen und das Gas nach dem Austritt aus der Kugel in einer graduirten Röhre gemessen.

Aus den bis hierher erhaltenen Resultaten ist jetzt wohl das Verhalten des Silbers bei der Electrolyse des Wassers zur Genüge dargethan, obgleich bei einigen Erscheinungen

an die Stelle der Beweise nur Hypothesen treten konnten. Faßt man die Resultate der Versuche noch einmal zusammen, so wird sich Folgendes ergeben :

Die Bildung des Silbersuperoxyds bei der Electrolyse des Wassers, bei Anwendung einer Silberanode, ist eine Folge der Einwirkung des Ozons auf die Electrode. Da nur das Ozon die Bildung von AgO veranlaßt, so giebt uns die Quantität des Silbersuperoxyds zugleich ein indirectes Maß für die Quantität des Ozons, welches bei der Electrolyse des Wassers gebildet wurde, und diese ist dann bedeutend größer als diejenige, welche bei Anwendung von Platinelectroden in freiem Zustande auftritt.

Bei den von 10^0 C. abwärts ausgeführten Zersetzungen stammt das an den — Pol geführte, so wie das in der Flüssigkeit vorhandene Silber vom Silbersuperoxyd des + Pols; es ist dieses also auch dem AgO des + Pols hinzuzufügen und bei der davon abgeleiteten Ozonmenge in Rechnung zu bringen.

Bei den Zersetzungen, welche bei Temperaturen stattfinden, die über 10^0 C. liegen, läßt sich die in Wirklichkeit gebildete Menge AgO nicht mehr bestimmen, da von hieran zugleich der an der Anode auftretende inactive Sauerstoff eine Oxydation des Silbers bewirkt, und bei höheren Temperaturen nur dieser fast ausschließlich zur Wirkung gelangt und fast vollständig zur Oxydation des Silbers verwandt wird.

Die Ueberführung des Silbers von dem an der Anode gebildeten AgO in die Flüssigkeit und von da an den — Pol ist bedingt durch eine zersetzende Wirkung der verdünnten Schwefelsäure.

Eine zersetzende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds kann bei Anwendung einer Säure von 1,1 spec. Gew. nicht angenommen werden, da jener Körper bei der Electrolyse

einer Säure von der angegebenen Concentration nur in einer verschwindend kleinen Menge auftritt.

Nach den von mir erhaltenen Resultaten bei der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds war es nicht unwahrscheinlich, daß auch bei der Electrolyse des Wassers, bei Beobachtung der Umstände, wie sie Meidinger angewandt hat, ein ähnliches Resultat erhalten werden konnte. Es war deshalb nicht uninteressant, zu erfahren, ob bei den großen Verlusten an Sauerstoff, wie sie Meidinger bei seinen Versuchen erhalten hat, eine diesem Verluste proportionale Menge Wassersuperoxyd gebildet wird, oder ob in gleicher Weise, wie bei den von mir ausgeführten Versuchen, der Verlust an Sauerstoff nicht einer Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zuzuschreiben ist.

Ich habe zu diesem Zweck einige Versuche in derselben Weise wiederholt, wie sie von Meidinger ausgeführt sind, und gebe die Resultate derselben im Folgenden wieder :

Bei den Versuchen wurde auch hier wieder zur Beobachtung der beiden Jonen ein Poggendorff'sches Silvervoltameter eingeschaltet und aus dem abgeschiedenen Silber die Quantität des zersetzten Wassers bestimmt.

Das spec. Gewicht der angewandten Schwefelsäure betrug 1,3. Die Anode, ein Platindraht, hatte eine Länge von 20^{mm}, die Kathode dagegen von 50^{mm}. Die Ablenkung der Magnetnadel betrug 10°. Die Gase wurden direct über der Zersetzungsflüssigkeit in Cylindern, die bis auf ganze Grade getheilt waren, gemessen. Das Volum der Zersetzungsflüssigkeit betrug 1600 CC.

I. Temp. 15° C.

Im Voltameter abgeschiedenes Silber

= 5,85 Grm. = H, 606 CC. } bei 0° C. und
 O, 303 „ } 760^m B.

Erhalten

653 CC. Wasserstoff bei 15° C. u. 743^m B. =594 CC. „ bei 0° C. u. 760^m B.

Berechnet 606 CC.

Gefunden 594 „

Verlust 12 CC. Wasserstoff.

262 CC. Sauerstoff bei 15° C. u. 743^m B. =238 CC. „ bei 0° C. u. 760^m B.

Berechnet 303 CC.

Gefunden 238 „

Verlust 65 CC. Sauerstoff.

In 1600 CC. Säure waren gelöst an Gas 4,8 CC.

Der Ozongehalt in 262 CC. Sauerstoff = 0,52 CC., als gewöhnlicher O betrachtet. Die Menge des Wasserstoff-superoxyds liefs sich durch Chamäleon nachweisen. Es wurden von 400 CC. Säure 1,8 CC. KMnO^4 entfärbt, also 1600 CC. = 7,2 CC. KMnO^4 , entsprechend 0,0013 Grm. HO.

II. Temp. 5° C.

Im Voltameter abgeschiedenes Silber

6,63 Grm. = H, 687 CC.

O, 343,5 CC.

Erhalten

709 CC. Wasserstoff bei 4° C. und 740^m B. =672 CC. „ bei 0° C. und 760^m B.

Berechnet 687 CC. Wasserstoff

Gefunden 672 CC. „

Verlust 15 CC. Wasserstoff.

247 CC. Sauerstoff bei 4° u. 740^m B. =232 CC. „ bei 0° u. 760^m B.

Berechnet 343 CC.

Gefunden 232 „

Verlust 111 CC. Sauerstoff.

In 600 CC. Säure gelöstes Gas = 7,6 CC. Der Ozongehalt in 247 CC. O = 1,4 CC. 400 CC. Säure entfärbten 4,2 CC. KMnO^4 , also 1600 CC. = 16,8 CC. KMnO^4 = 0,0031 Grm. HO.

III. Temp. — 8° C.

Im Voltameter abgeschiedenes Silber

6,82 Grm. = H, 707 CC.

O, 353,5 CC.

Erhalten

714 CC. Wasserstoff bei 0° C. und 738^m B. =689 CC. „ bei 0° C. und 760^m B.

Berechnet 707 CC.

Gefunden 689 „

Verlust 16 CC. Wasserstoff.

184 CC. O bei 0° C. und 738^m B. =177,5 „ O bei 0° C. und 760^m B.

Berechnet 353,5 CC.

Gefunden 177,5 CC.

Verlust 176 CC. Sauerstoff.

In 1600 CC. Säure gelöstes Gas = 12,8 CC. In 184 CC.

O waren enthalten 1,6 CC. Ozon. 400 CC. Säure ent-
färbten 6,2 CC. KMnO_4 , also 1600 CC. Säure = 24,8
CC. KMnO_4 , entsprechend 0,0047 Grm. HO.

Diese Versuche beweisen deutlich, daß die Annahme Meidinger's nicht zutreffend ist, wenn er annimmt, daß der Verlust im Sauerstoffvolum durch eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bedingt sei. Es ist allerdings die vorhandene Menge HO eine bedeutend gröfsere, als bei den Versuchen mit Anwendung einer Säure von 1,1 spec. Gewicht; dennoch aber reicht auch diese Menge HO nicht aus, das Deficit im Volum des Sauerstoffs zu decken.

Nimmt man bei dem letzten Versuche das günstigste Verhältnifs an, indem man die Hälfte des Sauerstoffs im noch vorhandenen HO, dann die ganze Menge Ozon dem Verluste hinzuaddirt, und endlich auch noch das gelöste Gas, indem man auch dieses als reinen Sauerstoff betrachtet, jenem hinzufügt, so wird immer noch ein Verlust von über 150 CC. Sauerstoff vorhanden sein. Dieser grofse Verlust, der übrigens bei Meidinger's Versuchen sogar noch gröfser war,

läßt sich auf keine Weise unterbringen; jedenfalls kann man, wie es Meidinger einfach annimmt, nicht die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd als die Ursache desselben betrachten.

Der einzige Ausweg, der uns hier noch bleibt, ist der, daß man die Entstehung einer noch unbekannten Verbindung als die Ursache des Sauerstoffverlustes annimmt.

Eine eingehende Untersuchung dieser höchst merkwürdigen, bis jetzt noch nicht erklärten Erscheinung werde ich mir für die nächste Zeit vorbehalten.

Nachtrag.

Die Lehrbücher der Physik und Chemie enthalten alle die irrige Angabe, daß nur Platin und Gold die beiden Metalle sind, welche am positiven Pole nicht oxydirt werden. Ich muß diesen Irrthum in so weit berichtigen, daß ich dem Golde diese Eigenschaft abspreche und nur allein von allen Metallen dem Platin diese Passivität gegen Sauerstoff resp. Ozon beilege.

Im Verlauf meiner Untersuchung habe ich die Beobachtung gemacht, daß das Gold, bei der Electrolyse des Wassers als Anode verwandt, fast eben so rasch oxydirt wird wie das Silber, indem sich auf der Electrode eine dichte Kruste von gelbrothem Goldhydroxyd absetzt, welches nach einiger Zeit von der Anode abgelöst wird und in der Flüssigkeit in Form von atlasglänzenden Schuppen umherschwimmt. Nach einiger Zeit wird man dann auch noch in der Flüssigkeit und am negativen Pole etwas Gold vorfinden.

Bei einem Versuche wurden abgeschieden in $1\frac{1}{2}$ Stunden :

an der Anode	0,158 Grm. Goldhydroxyd
an der Kathode	0,020 „ Gold
in der Flüssigkeit	0,014 „ „

also zusammen etwa 0,150 Grm. Gold oxydirt.

Das im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete Goldhydroxyd gab bei der quantitativen Analyse folgende procentische Zusammensetzung :

0,133 Grm. Substanz gaben

		gefunden	berechnet
Gold	0,108 Grm.	= 81,20	79,47
Sauerstoff	0,012 „	= 9,09	9,62
Wasser	0,013 „	= 9,80	10,91
		100,9	100,00.

Die erhaltenen Zahlenwerthe bestimmen also für den Körper die Formel

Das geringe plus an Gold rührt von einer Reduction des Oxyds durch das Licht her, welches nicht, da die Verbindung selbst schon im Dunkeln zersetzt wird, beim Trocknen zu umgehen ist. Der Sauerstoff wurde nach Abzug des Wassers aus dem Verluste bestimmt, der beim Glühen der Substanz erhalten wurde.

Ueber chlorige Säure;

von *Moritz Brandau*.

(Hierzu Tafel I.)

Die interessante Verwendung, welche die chlorige Säure neuerdings als Reagens bei Untersuchung organischer Körper erfahren hat, die verhältnißmäfsig sehr geringe Kenntnifs in reinem Zustande und vorzugsweise die bei gut gekannten Verbindungen einzig dastehende Ausnahme im Verhältnifs des bis jetzt beobachteten spec. Gewichtes des Gases zur wahrscheinlichen Moleculargröfse, forderten sehr zu ein-