XV.

Ueber den Einfluss der edlen Metalle auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus einer der Naturf. Gesellschaft in Basel am 1. Oct. 1851 gemachten Mittheilung).

Wiederholt habe ich auf die grosse Empfindlichkeit des in Weingeist gelösten Guajaks gegen erregten Sauerstoff aufmerksam gemacht, und eben weil schon äusserst kleine Mengen des letztern eine merklich starke Bläuung in der frischen Guajak-tinktur veranlassten, während der gewöhnliche Sauerstoff diese Flüssigkeit ungefärbt lässt, dient dieselbe in manchen Fällen als das bequemste Mittel eine stattgefundene Erregung des Sauerstoffs augenscheinlich zu machen.

Aus einigen allgemeinen und besondern Gründen zu der Vermuthung geführt, dass die edlen Metalle Sauerstofferreger sein möchten, habe ich dieselben mit frischer Guajaklösung, die $\frac{1}{100}$ Harz enthielt, geprüft, und bin dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt.

1. Quecksilber. Schüttelt man etwa vier Unzen vollkommen reinen Quecksilbers mit 4 — 6 Drachmen Guajak-tinktur in einer sauerstoffgas- oder lufthaltigen Flasche lebhaft zusammen, so erscheint schon nach wenigen Secunden die Harzlösung so tief blau gefärbt, als ob man sie mit Chlor, Ozon, Bleisuper-oxyd u. s. w. behandelt hätte und besitzt dieselbe nun natürlich auch alle die übrigen Eigenschaften, welche ihr das Ozon, oxygenirtes Terpentinöl u. s. w. geben.

2. Silber. Wird das pulverförmige Metall, so wie man es durch Fällung desselben aus gelöstem Silbernitrat mit Kupfer, oder durch Erhitzung des Silberoxyds oder des essigsauren Silbers erhält, mit Guajaklösung getränkt, so färbt sich diese

augenblicklich tiefblau. Damit aber diese Bläuung rasch erfolge, ist nothwendig, dass vor Anstellung des Versuches das Metall kurze Zeit stark erhitzt worden sei. Hierbei backt das Silberpulver gewöhnlich zu einem lockeren Schwamm zusammen und eben dieser Schwamm, nachdem er in Sauerstoffgas oder atm. Luft abgekühlt worden, zeigt bei seiner Befeuchtung mit Guajaktinctur die erwähnte Bläuung in augenfälligster Weise. Behandelt man den von gebläuter Tinctur durchdrungenen Metallschwamm so lange mit Weingeist, bis dieser nicht mehr gefärbt erscheint, und befeuchtet man jenen bei Anwesenheit atm. Luft abermals mit Guajaktinctur, so erfolgt zwar auch noch eine Bläuung, welche jedoch viel schwächer als die erste ausfällt. Dadurch aber, dass man das gebrauchte Silber erst mit Weingeist, dann mit Wasser wäscht und hierauf erhitzt, giebt man dem Metalle sein ursprüngliches Bläuungsvermögen wieder.

Das Abnehmen der Wirksamkeit des Silbers rührt ohne Zweifel von einer Umhüllung desselben durch eine fremdartige Materie her, welche die unmittelbare Berührung zwischen Metall und Sauerstoffgas, dadurch aber auch die Erregung des letztern verhindert. Durch Waschen und Erhitzen des Silbers wird die Hülle vom Metall entfernt und damit dessen Bläuungsvermögen hergestellt. Dass das Quecksilber in seiner Wirksamkeit eine solche Veränderlichkeit nicht zeigt, hängt einfach mit seinem flüssigen Zustand zusammen, der beim Schütteln die fortwährende Erneuerung einer reinen Oberfläche des Metalls gestattet.

3. Gold. Dieses Metall verhält sich gegen die Guajaklösung ganz und gar wie das Silber. Ich wendete bei meinen Versuchen Goldpulver an, aus Goldoxyd durch Erhitzung dargestellt, wobei ein äusserst wirksames Metall erhalten wird. Aber auch Gold, aus seiner Verbindung mit Chlor mittelst Eisenvitriol-lösung niedergeschlagen, dient gut zu gleichem Zwecke. Wie das Silber, büst auch das Goldpulver sein Bläuungsvermögen bald ein, gewinnt es aber immer wieder durch Waschen mit erwärmter Salpetersäure und Trocknen, oder durch Erhitzung, am vollständigsten bei Anwendung beider Mittel.

4. Platin. Schon vor Jahren (siehe Poggendorff's Annalen Bd. VII. 1846) erwähnte ich, dass fein zertheiltes oder schwammförmiges Platin in vielen Fällen dem Ozon ähnlich wirke und namentlich auch die Guajaktinctur bläue. Mit Bezug

auf diese Harzlösung verhält sich somit das genannte Metall ganz so, wie Quecksilber, Silber und Gold.

Dies ist wohl der schicklichste Ort einer hierher gehörigen Beobachtung zu erwähnen, welche ich vor einigen Jahren machte, und auf das Verhalten des Phosphors zum Silber, Gold und Platin sich bezieht. Der Phosphor leuchtet und oxydirt sich bekanntlich bei niedriger Temperatur in der atm. Luft eben so wenig, als er Ozon erzeugt; die drei genannten Metalle besitzen aber das Vermögen, auch in der Kälte das Leuchten und die damit verknüpfte langsame Oxydation des Phosphors zu veranlassen.

Bringt man bei 6° unter Null fein zertheiltes und kurz vorher erhitztes Silber, Gold oder Platin auf Uhrschälchen und berührt man das Metallpulver mit einem Stück reinen Phosphors, (vermitteltst einer Zange) hierbei auch die geringste Reibung vermeidend, so wird dieser erst an der Berührungsstelle und von da aus allmählich über seine ganze Oberfläche leuchtend; es hört jedoch diese Erscheinung bald wieder auf, nachdem die Berührung zwischen Metall und Phosphor aufgehoben worden. Selbst Silber-, Gold- oder Platinbleche veranlassen noch das Leuchten des Phosphors unter den erwähnten Umständen, vorausgesetzt, dass sie vollkommen rein metallische Oberflächen darbieten. Kaum wird die Bemerkung nöthig sein, dass sich die beschriebene Wirkung nur in völliger Dunkelheit wahrnehmen lässt. Gegen Quecksilber habe ich den Phosphor noch nicht geprüft, es dürfte aber dieses Metall wie Platin u. s. w. wirken. Ich will hier die Thatsache in Erinnerung bringen, dass das Leuchten des Phosphors in atm. Luft bei 6° unter Null auch durch electrische Funken, die man durch jene schlagen lässt, verursacht werden kann, was nach meiner Ansicht darin seinen Grund hat, dass die Electricität einen Theil des atm. Sauerstoffs in Ozon verwandelt, welches auch in der Kälte den Phosphor oxydirt.

Das Vermögen des wirksamsten Silbers, Goldes oder Platins, die Guajaklösung zu bläuen und den Phosphor zur langsamen Verbrennung zu bestimmen, geht völlig verloren, wenn man diese Metalle auch nur kurze Zeit in gewisse Gase, z. B. in Schwefelwasserstoffgas bringt, was davon herrührt, dass der die genannten Metalle umgebende erregte Sauerstoff mit dem

Wasserstoff des besagten Gases Wasser und der hierdurch ausgeschiedenen Schwefel eine Hülle um das Silber u. s. w. bildet.

Dass das Platin schon bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation des reinen Wasserstoffgases aus dem gleichen Grunde verursacht, weshalb dieses Metall die Guajaklösung bläuet und den Phosphor in der Kälte zur langsamen Verbrennung bestimmt, scheint mir als gewiss angenommen werden zu dürfen und ebenso, dass das Quecksilber, Silber und Gold die Bläuung der Guajaktinctur u. s. w. in der gleichen Weise bewerkstelligen, in der dies das Platin thut. Alle diese Oxydationswirkungen werden hervorgebracht durch den erregten Sauerstoff, von welchem die genannten Metalle umgeben sind.

Hinsichtlich der Art und Weise, in der das Platin die Oxydation des Wasserstoffgases schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Stande bringt, sind bekanntlich verschiedene Meinungen aufgestellt worden.

Berzelius lässt Sauerstoff- und Wasserstoffgas durch einen vom Platin auf diese Luftarten ausgeübten katalytischen Einfluss chemisch vereinigt werden; Faraday schreibt die gleiche Wirkung der Verdichtung dieser Gase zu, welche das Platin bewerkstellige, und de la Rive nimmt an, dass dieses Metall schon in der Kälte oberflächlich sich oxydire, und es der Sauerstoff des Platinoxys sei, welcher die Verbrennung des Wasserstoffgases bei gewöhnlicher Temperatur verursache.

Je nachdem man nun der einen oder andern dieser Hypothesen huldigt, wird man natürlich auch die vom Quecksilber, Silber, Gold und Platin auf die Guajaktinctur, den Phosphor u. s. w. hervorgebrachten Oxydationswirkungen so oder anders erklären.

Bei dem theoretischen Interesse, das sich an die fraglichen Erscheinungen knüpft, sei es mir gestattet, etwas umständlich die Gründe anzugeben, welche mich bestimmen, beide letztern Hypothesen für unzulässig zu halten. Was zunächst die Faraday'sche Ansicht betrifft, so geht sie von der allgemein herrschenden und zum Axiom gewordenen Ansicht aus, dass die Gasförmigkeit der Körper als solche der chemischen Anziehungskraft entgegen wirke, indem man sich vorstellt, die einzelnen Arten verschiedenartiger mit einander vermengter Gase, z. B. diejenigen des Sauerstoffes und Wasserstoffes würden durch die

ihnen inne wohnende Repulsivkraft so weit räumlich auseinander gehalten, dass dieselbe nicht in ihre gegenseitige chemische Anziehungssphäre gelangen und eben deshalb nicht chemisch mit einander sich verbinden könnten. Zwänge man aber die heterogenen Atome zur gehörigen Annäherung, so würde die chemische Anziehungskraft zwischen ihnen stärker als die Repulsivkraft und die chemische Verbindung derselben erfolgen.

Wie anschaulich auch diese, wie überhaupt alle atomistisch-mechanischen Erklärungen chemischer Erscheinungen sein mögen, so folgt hieraus noch gar nicht, dass sie auch die richtigen, d. h. der Ausdruck der in Wirklichkeit stattfindenden Vorgänge seien. Und was insbesondere die Annahme betrifft, dass die Gasförmigkeit der Körper als solche der chemischen Anziehungskraft entgegenwirke, so scheinen mir folgende That-sachen nichts weniger als zu ihren Gunsten zu sprechen.

1. Es giebt eine Anzahl luftförmiger Substanzen, wie z. B. Sauerstoff- und Stickoxydgas, Chlor und ölbildendes Gas u. s. w., die sich schon bei ihrer Vermengung bereitwilligst verbinden, ohne hierzu der Mithülfe verdichtender Agentien zu bedürfen.

2. Manche Gase, wie z. B. Sauerstoff- und Wasserstoffgas verbinden sich gerade dann mit einander, wenn man sie unter Umständen versucht, unter welchen die vorgeblich der chemischen Affinität entgegen wirkende Repulsivkraft noch gesteigert wird, d. h. wobei Vermehrung der Elasticität, oder anstatt Verdichtung eine grössere Ausdehnung der Gase stattfindet. Dies geschieht da, wo Gase durch Erhitzung zur chemischen Verbindung bestimmt werden.

Muss man sich nicht verwundern, dass zwei Agenlien, von denen man das Eine gerade das Gegentheil von dem thun lässt, was das Andre sicherlich bewerkstelligt, dennoch die ganz gleiche Wirkung hervorbringen. Die Wärme dehnt Sauerstoff- und Wasserstoffgas aus und vereinigt sie zu Wasser; Platin soll diese Gase verdichten und eben dadurch ihre chemische Verbindung zu Stande bringen.

3. Einige Luftarten, wie z. B. Chlor- und Wasserstoffgas vereinigen sich unter Lichteinfluss sehr rasch und beleuchtetes Sauerstoffgas bringt nach meinen neuen Beobachtungen ausgezeichnete Oxydationswirkungen hervor, die das dunkle aber

sonst gleich beumständete Gas nicht zu verursachen im Stande ist. Niemand wird wohl sagen wollen, dass das Licht durch einen verdichtenden Einfluss diese Gase zur chemischen Verbindung bestimme.

4. Die Electricität und der Phosphor verändern das gewöhnliche Sauerstoffgas so, dass dasselbe, obwohl seine ursprüngliche Luftform beibehaltend, dennoch die Eigenschaft erlangt, schon in der Kälte eine grosse Zahl von Körpern zu oxydiren, mit welchen das gewöhnliche Sauerstoffgas unter sonst gleichen Umständen sich nicht zu verbinden im Stande ist.

Diese Thatsachen, denke ich, zeigen zur Genüge, dass die Gasförmigkeit der Körper ihrer chemischen Verbindung kein so grosses Hinderniss entgegenstellt, als man diess darzustellen pflegt und dass Luftarten zur chemischen Vereinigung bestimmt werden können durch Agentien, die auf die Dichtigkeit der Gase entweder gar keinen Einfluss ausüben, oder dieselbe sogar noch vermindern. Einige der angeführten Thatsachen liefern aber auch, was in Bezug auf die vorliegende Frage mir von besonderer Wichtigkeit zu sein scheint, den Beweis, dass der Sauerstoff als Gas unter fast gleichen Umständen gegen die gleichen oxydirbaren Körper entweder chemisch völlig gleichgültig oder aber höchst wirksam sich verhalten kann.

Wenn es nun ferner erfahrungsgemäss ist, dass der chemisch erregte gasförmige Sauerstoff (Ozon) gerade so gut oxydirt, als der im flüssigen oder festen Zustande befindliche erregte (wie er z. B. im oxygenirten Terpentinöl oder Bleisuperoxyd vorhanden ist) diess thut, so sollte man annehmen dürfen, dass die Ursache des chemisch erregten Zustandes dieses Sauerstoffes in etwas anderem als in dessen Cohärenzverhältnissen zu suchen sei.

Wenn dem aber in den erwähnten Fällen so ist, warum sollte diess anders sein mit dem erregten Sauerstoff, der das Quecksilber, Silber, Gold und Platin umgiebt? Ich bin deshalb auch geneigt anzunehmen, dass diese Metalle die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffgases nicht durch das mechanische Mittel seiner Verdichtung, sondern durch einen andern, uns allerdings noch völlig unbekannten Einfluss hervorrufen.

In Betreff der Hypothese des Herrn de la Rive könnte

gerade die Thatsache, dass auch die Oxyde des Quecksilbers, Silbers, Goldes und Platins eben so auf die Guajaktinktur einwirken, wie diess die von Sauerstoff umgebenen Metalle selbst thun, zu Gunsten jener Ansicht geltend gemacht, d. h. als Beweis dafür genommen werden, dass Platin u. s. w. sich erst wirklich oxydiren, bevor sie die Guajaktinktur bläuen u. s. w.

Allein schon der Umstand, dass die Oberfläche polirten Goldes, Platins u. s. w. unverändert bleibt, wie lange man dasselbe auch in gewöhnlichem Sauerstoffgas verweilen lässt, während doch der Glanz der Oberfläche anderer Metalle schon durch die geringfügigste Oxydation wirklich vermindert wird, scheint mir der de la Rive'schen Ansicht nicht sehr günstig zu sein. Hierzu kommt noch, dass Gold oder Platin, wie lange und unter welchen Umständen man auch sie der Einwirkung des Sauerstoffgases ausgesetzt haben mag, bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure keine Spur salzsauren Gold- oder Platinoxyses liefern, was doch geschehen sollte, wenn eine merkliche Oxydation der Metalle stattgefunden.

Da de la Rive in dem Döbereiner'schen Phänomen das Wasserstoffgas durch den Sauerstoff des Platins oxydirt werden lässt, so sollte man erwarten dürfen, dass auch das gewöhnliche Platinoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur jenes Gas entzündete, was bekanntlich nicht geschieht. Eben so lässt sich nach meinem Dafürhalten weder mit der Faraday'schen, noch der de la Rive'schen Hypothese, die wohl bekannte Thatsache leicht in Uebereinstimmung bringen, dass unter gegebenen Umständen in Gemengen von Sauerstoff- und Wasserstoffgas u. s. w. Platin längere Zeit glühend erhalten werden kann in Folge der chemischen Verbindung beider Gase, welche das Metall in seiner Nähe verursacht. Soll etwa glühendes Platin die Gase noch eben so gut verdichten können, als diess das kalte Metall thut? Oder soll das glühende Platin sich auch noch zu oxydiren vermögen, während doch fertig gebildetes Platinoxyd die Temperatur der Rothgluth nicht auszuhalten vermag, ohne in Metall und Sauerstoffgas zu zerfallen?

Wenn Berzelius die durch Platin bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligte Verbindung des Sauerstoffes mit Wasserstoff einem katalytischen Einflusse dieses Metalles auf die genannten Gase zuschrieb, so wollte der grosse Chemiker damit

nichts anderes sagen, als: Man weiss noch nicht, in welcher Weise das Platin diese chemische Wirkung hervorbringe. Und ich theile diese Ansicht ganz und gar. Zwar bin ich geneigt, wie unlängst schon angedeutet worden, einen kleinen Schritt weiter als Berzelius zu gehen und anzunehmen, dass manche katalytische Erscheinungen auf Allotropien beruhen.

Geht man nämlich mit de la Rive, Marignac und Berzelius von der Annahme aus: das Ozon sei nichts anderes als modificirter oder allotropisirter Sauerstoff und zieht man noch die Thatsache in Betracht, dass nicht nur die Electricität, sondern auch gewichtige Materien, wie z. B. der Phosphor durch blosse Berührung eine solche Zustandsveränderung im gewöhnlichen Sauerstoffgas zu bewerkstelligen vermögen, so darf man wohl vermuthen, dass auch metallische Körper, z. B. das Quecksilber, Silber u. s. w. ein ähnliches Vermögen besitzen möchten. Und indem ich nun wirklich annehme, dass diese Metalle den mit ihnen in Berührung tretenden Sauerstoff allotropisiren und den Einfluss, durch den sie diese Zustandsveränderung bewirken, katalytische Thätigkeit nenne, kann ich mit dem verstorbenen Chemiker sagen, dass die durch Quecksilber u. s. w. verursachte Bläuung oder Oxygenation der Guajaktinctur eine katalytische Erscheinung sei.

Allein so lange uns noch unbekannt ist, worauf die allotropischen Zustände des Sauerstoffes beruhen, so lange begreifen wir auch nicht, wie die Electricität, der Phosphor, das Platin u. s. w. den unthätigen Sauerstoff in thätigen überführen, und deshalb ist es auch so ziemlich gleichgültig, durch welchen Ausdruck wir unsere Unwissenheit bezeichnen wollen: ob durch „katalytische Kraft“, „Contactswirkung“, „allotropisirende Thätigkeit“ oder anders wie.

Es würde diese Mittheilung sehr unvollständig sein, wenn ich nicht noch des Verhaltens gedächte, welches die oxydirbaren Metalle: Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Wismuth, Eisen, Antimon und Arsen zur frischen Guajaktinctur zeigen.

Wird eines dieser Metalle im zertheilten Zustande mit Guajaklösung und Sauerstoffgas oder atm. Luft auch noch so lange geschüttelt, so bläut sich jene nicht im Mindesten, wohl aber wird die auf irgend eine Weise (z. B. durch Bleisuperoxyd) gebläute Tinctur beim Schütteln mit den gesammten Metallpulvern

rasch entfärbt, genau so, wie auch die wässrige Jodstärke durch dieselben Metalle entbläut wird.

Der Grund der Entbläuerung beider Flüssigkeiten ist in der That auch der gleiche: denn in dem einen Fall entzieht das Zink u. s. w. dem blauen gelösten Guajak seinen erregten Sauerstoff, in dem andern Fall der blauen Jodstärke ihr Jod.

Hieraus erhellt, dass die oxydirbaren Metalle, auch wenn sie an und für sich wie Platin, Gold u. s. w. erregend auf den Sauerstoff einwirken sollten, dennoch die Guajaktinctur nicht bläuen könnten; denn weil sie den im blauen Guajak vorhandenen erregten Sauerstoff bereitwilligst aufnehmen, würden sie den von ihnen selbst erregten Sauerstoff nicht dem gewöhnlichen Sauerstoff zu überlassen vermögen, sondern sich mit ihm chemisch verbinden. Ich habe unlängst die Vermuthung geäußert, dass der langsamen Oxydation aller Körper eine Zustandsveränderung des gewöhnlichen Sauerstoffgases vorausgehe, ähnlich derjenigen, welche die langsame Verbrennung des Phosphors zur Folge hat und ich bin deshalb geneigt anzunehmen, dass auch die Oxydation, welche viele Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur in der atm. Luft erleiden, nicht durch gewöhnlichen, sondern allotropischen Sauerstoff verursacht werde.

(Fortsetzung folgt.)

XVI.

Kleinere Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

I.

Ueber die frische Guajaktinctur als Mittel die Anwesenheit leicht oxydirbarer Metalle im Quecksilber zu erkennen.

In der voranstehenden Abhandlung ist angegeben worden, dass die oxydirbaren Metalle, Zink, Zinn, Blei u. s. w. die durch Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. gebläute Guajaktinctur beim Schütteln wieder entfärben, insofern diese Metalle mit dem er-