

II. *Beobachtungen über chemische Veränderungen, welche Salpetersäure, Weingeist und Aether unter dem gedoppelten Einflusse des Volta'schen Stromes und des Platins erleiden; von C. F. Schönbein.*

Es ist eine schon ziemlich lang bekannte Thatsache, daß das Zersetzungsverhalten der in den Volta'schen Kreis gestellten Salpetersäure von ihrem Concentrationsgrade abhängig ist. Sehr starke Säure gestattet nicht, daß an dem in sie eintauchenden negativen Poldrahte Wasserstoff frei werde, indem dieses, durch den Strom aus dem Wasser geschiedene Element mit einem Theile des Sauerstoffs der Salpetersäure sich vereinigt, letztere dadurch in salpetrische Säure umwandelnd; während eine verdünntere Säure an den Elektroden Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß auftreten läßt, in welchem diese Stoffe Wasser bilden. Es scheint aber bis jetzt der Beobachtung entgangen zu seyn, daß selbst bei Anwendung der allerstärksten Säure dennoch einige Augenblicke lang eine Gasentwicklung am negativen Pole stattfindet. Diese häufig von mir beobachtete Erscheinung war es, welche mich veranlaßte, die Salpetersäure in Bezug auf deren Verhalten zum Volta'schen Strom einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen und möglichst scharf die Umstände zu bestimmen, von welchen die Verschiedenheit der chemischen Wirkung der Säure auf besagte Flüssigkeit abhängig ist. Die aus meinen Versuchen hervorgegangenen Resultate sind von so eigenthümlicher Art, daß sie mir der Veröffentlichung werth zu seyn scheinen. Ehe ich dieselben darlege, bemerke ich, daß die von mir bei dieser Untersuchung gebrauchte Volta'sche Vorrichtung eine aus 16 kleinen Elementen

bestehende Bechersäule war, in der Art eingerichtet, daß mittelst einer Walze die Plattenpaare beliebig tief in die excitirende Flüssigkeit eingetaucht, also nach Willkür stärkere oder schwächere Ströme erhalten werden konnten.

Wird reine Salpetersäure von 1,49 durch einen Platindraht mit dem positiven Pol der eben erwähnten Säule verbunden, und führt man einen mit dem negativen Pole vereinigten Draht des gleichen Metalles in die Säure ein, so entwickelt sich, wie bereits bemerkt, an diesem im Momente des Eintauchens eine gasförmige Substanz, die ohne Zweifel Wasserstoff ist. Diese Erscheinung dauert aber höchstens eine Secunde lang an. Wird besagte Säure dem Volumen nach zur Hälfte mit Wasser verdünnt, so findet unter den vorhin angegebenen Umständen die Gasentwicklung an der negativen Elektrode während zwei bis drei Secunden statt; in einem Gemische aus gleichen Raumtheilen Säure und Wasser bestehend, währt die Gasentwicklung wenigstens eine halbe Minute hindurch, und enthält die Säure auf ihr eigenes Volumen zwei Raumtheile Wassers, so hört die Entwicklung des Wasserstoffgases am negativen Poldraht nie freiwillig auf, sondern dauert ohne Unterbrechung fort, so lange ein Strom durch die Säure geht. Ich muß hier schon die Bemerkung machen, daß die Dicke des negativen Poldrahtes einen merklichen Einfluß ausübt auf die Dauer der an ihm stattfindenden Gasentbindung, und zwar in der Weise, daß jene um so kürzer ausfällt, je größer der Durchmesser des Platindrahts ist. Es wird aus weiter unten stehenden Angaben erhellen, daß ebenfalls der Cohärenzzustand des Platins, das als negative Elektrode dient, sehr bestimmend auf das Resultat einwirkt, wie auch die Stärke des Stromes, der bei dem Versuche in Anwendung gebracht wird.

Bedient man sich nun einer Säure als Versuchsflüssigkeit, die einen solchen Concentrationsgrad besitzt, daß

innerhalb derselben die Wasserstoffgas-Entbindung an der negativen (aus einem etwa eine halbe Linie dicken Platindraht bestehenden) Elektrode früher oder später von selbst aufhört, so kann man den Platindraht, bestimmt als negativer Pol zu dienen, durch verschiedene Mittel in einen solchen Zustand versetzen, daß an demselben (dem Drahte) gar keine Gasentwicklung stattfindet. Ich will diese eigenthümliche Beschaffenheit des Drahtes seinen außerordentlichen Zustand nennen.

Diese Mittel sind:

- 1) Verbindung der Poldrähte vor ihrer Einführung in die Säure. Wird der negative Poldraht, ehe man ihn in die Versuchsflüssigkeit bringt, mit dem in letztere schon eintauchenden positiven Poldraht in Berührung gesetzt, in diesem Zustande selbst in die Säure eingeführt und, in dieser angelangt, von der positiven Elektrode entfernt, so entwickelt sich an ihm kein Gas. Ich muß indessen bemerken, daß dieser Effect nicht mehr erhalten wird, wenn man eine Versuchsflüssigkeit anwendet, die aus einem Volum Salpetersäure von 1,49 und einem Volum Wasser besteht.
- 2) Glühen oder starkes Erhitzen des zum Eintauchen in die Säure bestimmten Endes der negativen Elektrode.

Taucht der positive Poldraht bereits in die Flüssigkeit ein und erhitzt man bis zum Glühen das freie Ende des negativen Poldrahtes, so wird an diesem bei seinem Eintreten in die Säure kein Gas sich entbinden.

- 3) Uebertragung.

Die merkwürdigste und auffallendste Weise, dem Platindraht, als negativer Elektrode, die Fähigkeit zu benehmen, innerhalb der Salpetersäure Wasserstoffgas an sich entwickeln zu lassen, ist unstreitig diejenige, welche in dem Uebertragen des außergewöhnlichen Zustan-

des von einem Drahte auf den andern zu bestehen scheint. Tauchen beide Poldrähte in die Versuchsflüssigkeit ein, und entwickelt sich an dem negativen kein Gas, so kann ein zweiter Draht, der an einem seiner Enden mit dem negativen Pole communicirt, in die Säure eingeführt werden, ohne daß hiedurch eine Gasentwicklung verursacht würde. Der außerordentliche Zustand dieses zweiten Drahtes dauert aber nicht etwa nur so lange an, als der ursprüngliche negative Poldraht mit der Säule verbunden bleibt, sondern jener währt auch dann noch fort, wenn dieser außerhalb des Volta'schen Kreises gebracht worden ist. Es wird wohl kaum der Erwähnung bedürfen, daß von dem zweiten Drahte der eigenthümliche Zustand auf einen dritten, von diesem auf einen vierten etc. übertragen werden kann, vorausgesetzt, daß der Versuch unter den vorhin angegebenen Umständen angestellt werde. Auch werde ich nicht ausdrücklich anzuführen nöthig haben, daß es hinsichtlich des Resultates vollkommen gleichgültig ist, auf welche Weise im ursprünglichen negativen Poldrahte der außerordentliche Zustand hervorgerufen worden ist.

Hat nun ein Platindraht die Fähigkeit verloren, als negative Elektrode Wasserstoff an sich entwickeln zu lassen, so kann ihm dieses Vermögen durch verschiedene Mittel wiedergegeben werden.

Die einfachste Art diesen Zweck zu erreichen, besteht darin, daß man den Draht aus der Flüssigkeit herausnimmt und in die Luft hält. Je stärker die Säure ist, innerhalb welcher der Draht sich im außerordentlichen Zustande befunden, um so länger muß jener (der Draht) in der Luft liegen, damit er bei seinem Wiedereintauchen in die Säure und seiner Verbindung mit der Säule die Wasserstoffgas-Entwicklung wieder an sich gestatte. Dient als Versuchsflüssigkeit ein Gemisch, aus einem Raumtheil Salpetersäure von 1,49 und einem Volumen Wassers bestehend, so braucht der Draht, um

seinen außerordentlichen Zustand zu verlieren, nur einen Augenblick aus der Säure entfernt zu werden. Ja bei Anwendung des eben erwähnten Gemisches ist das Wegnehmen des Drahtes aus der Flüssigkeit gar nicht einmal nothwendig; es reicht hin, auf irgend eine beliebige Weise das Kreisen des Stromes durch denselben (den Draht) nur für wenige Augenblicke zu unterbrechen. In gegebenen Fällen (siehe weiter unten) läßt sich der außerordentliche Zustand sogar durch bloße Erschütterung des Drahtes aufheben, während derselbe als negative Elektrode dient und in die Versuchsflüssigkeit eintaucht.

Nach Angabe der allgemeinen von mir erhaltenen Resultate will ich noch einige Versuche näher beschreiben, welche ich mit Salpetersäure von 1,35 und mit wässrigen Verdünnungen derselben angestellt habe.

Erster Versuch. Als Versuchsflüssigkeit diene Salpetersäure von 1,35. Ein Platindraht von einer halben Linie Dicke tritt freiwillig in den außerordentlichen Zustand, nachdem er 5" als negative Elektrode functionirt hat. Der gleiche Zustand läßt sich in einem solchen Platindraht durch die weiter oben unter 1), 2) und 3) angeführten Mittel hervorbringen. Nachdem der Draht in seiner außergewöhnlichen Beschaffenheit einige Zeit als negative Elektrode gedient hat, erscheinen an demselben einige Bläschen, welche jedoch nur von der Zersetzung der um den Draht sich anhäufenden salpetrichten Säure und nicht von Wasserstoff herzurühren scheinen. Ist das zum Eintauchen in die Säure bestimmte Ende des negativen Poldrahtes schwammförmiges Platin, so entwickelt sich an letzterem eben so wenig im Augenblicke seines Eingeführtwerdens in die Säure, als späterhin auch nur eine Spur von Gas.

Zweiter Versuch. Versuchsflüssigkeit = 3 Volumen Salpetersäure von 1,35 + 1 Volumen Wassers. Der Platindraht tritt als negative Elektrode nicht mehr frei-

willig in den außerordentlichen Zustand, auch kann letzterer nicht hervorgerufen werden durch das oben unter 1) angegebene Mittel, wohl aber durch Glühen und Mittheilung. Der im außerordentlichen Zustand befindliche Draht braucht nur innerhalb der Flüssigkeit erschüttelt oder bewegt zu werden, um dauernd seine gewöhnliche Beschaffenheit anzunehmen, der gleiche Zweck wird erreicht, indem man für wenige Augenblicke das Platin außerhalb des Volta'schen Kreises bringt. Schwammförmiges Platin als negative Elektrode gebraucht, verhindert jede Gasentwicklung, ohne hiezu der Erwärmung oder der anderen Mittel zu bedürfen, wodurch im Drahtförmigen Metalle der außerordentliche Zustand hervorgerufen wird.

Dritter Versuch. Versuchsflüssigkeit = 3 Vol. Salpetersäure von 1,35 + 2 Vol. Wassers. Unter diesen Umständen verhält sich alles wie beim zweiten Versuch, nur mit dem Unterschied, daß wenn ein compacter Platindraht durch Glühen oder Mittheilung in den außerordentlichen Zustand versetzt werden soll, derselbe (der Draht) an demjenigen seiner Enden, das zum Eintauchen in die Säure bestimmt ist, zu einem Knäuel aufgewunden seyn muß. Auch ist zur Erreichung besagten Zweckes nöthig, daß mit dem knäuelförmigen erhitzten Ende die Säule geschlossen ward; denn läßt man dasselbe erst in die Säure eintauchen und verbindet dann das andere gewöhnliche Drahtende mit dem negativen Pol, so tritt Gasentwicklung, wie an einem gewöhnlichen Drahte, ein. Schwammförmiges Platin bedarf weder Erwärmung noch irgend eines anderen Mittels, um die Entbindung des Wasserstoffs gleich von Anfang an zu verhindern.

Vierter Versuch. Versuchsflüssigkeit = 1 Vol. Salpetersäure + 1 Vol. Wassers. Schwammförmiges Platin muß, ehe es zur negativen Elektrode gemacht wird, bis zum Glühen erhitzt werden, damit es die Wasserstoff-

gas-Entwicklung verhindere. Ist dasselbe mit der Versuchssäure befeuchtet, so bedarf es, um in den außerordentlichen Zustand zu treten, nur einer mäßigen Erwärmung. Einfachem Platindraht läßt sich unter gar keinerlei Umständen das Vermögen ertheilen, das Freiwerden des Wasserstoffs zu hemmen. Rollt man aber etwa die Hälfte eines 10 Zoll langen und eine halbe Linie dicken Platindrahtes zu einem Knäuel auf, der ungefähr die Größe einer kleinen Haselnufs hat, führt diesen Knäuel in die Säure ein, während man das andere einfache Ende des Drahtes mit dem negativen Pole der Säule in Verbindung setzt, so wird der Knäuel in den außerordentlichen Zustand treten, falls das schwammförmige Ende eines andern, ebenfalls mit dem negativen Pole verbundenen und im außerordentlichen Zustande sich befindenden Platindrahtes in die Säure eintaucht. Man kann letzteren aus dem Volta'schen Kreise entfernen, ohne daß nachher an dem knäueelförmigen Drahte Gasentwicklung einträte. Eine etwas heftige Erschütterung desselben oder nur augenblickliche Entfernung aus der Flüssigkeit verursacht an ihm Gasentbindung.

Fünfter Versuch. Versuchsflüssigkeit = 3 Vol. Salpetersäure von 1,35 + 4 Vol. Wassers. Das schwammförmige Platin verhält sich eben so, wie in dem voranstehenden Versuche angegeben; knäueelförmiger Platindraht eben so wenig als einfacher läßt sich auf irgend eine Weise in den außerordentlichen Zustand versetzen. Hat das schwammförmige Platin in seiner ungewöhnlichen Beschaffenheit irgend eine beliebige Zeit als negative Elektrode functionirt, so kann es wieder in seinen gewöhnlichen Zustand zurückgeführt werden, dadurch, daß man es einige Minuten in die Luft legt. Der gleiche Zweck wird erreicht, wenn man es zur positiven Elektrode macht, und diese Rolle so lange spielen läßt, bis an ihm Sauerstoffbläschen auftreten. Wird nun der Platinschwamm abermals zur negativen Elektrode gemacht,

so dauert es nicht lange, bis an ihm die Wasserstoffgas-Entbindung beginnt. Es verdient hier die Thatsache bemerkt zu werden, daß an dem schwammförmigen Platin, nachdem dasselbe auch nur wenige Minuten als negative Elektrode gedient hat, nicht alsobald Sauerstoff an sich auftreten läßt, als es die Function der positiven Elektrode übernimmt. Ehe diese Erscheinung eintritt, vergehen oft 20 bis 30 Secunden. Hat umgekehrt der Platinschwamm einige Zeit die Rolle der positiven Elektrode gespielt, und wird derselbe nun zur negativen gemacht, so verfließt ebenfalls ein merklicher Zeitraum, ehe sich Wasserstoffgasblasen an dem Metalle zeigen. Die beiden zuletzt angeführten Thatsachen hängen ohne Zweifel auf's Genaueste mit denjenigen Erscheinungen zusammen, welche von mir neulich in mehreren Abhandlungen besprochen worden sind, und welche man sehr uneigentlich Polarisationsphänomene nennt. Bei einem andern Anlaß werde ich auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen.

Sechster Versuch. Versuchsflüssigkeit = 3 Vol. Salpetersäure von 1,35 + 5 Vol. Wassers. Alles wie im voranstehenden Versuch; ich habe jedoch zu bemerken, daß mit dem Platinschwamm, indem er in die Säure eintaucht, die Säule geschlossen werden muß, damit das Metall in seinen außerordentlichen Zustand versetzt werde; denn führt man das glühende (schwammförmige) Ende erst in die Flüssigkeit ein und schließt hierauf erst mit dem andern Ende des Drahtes den Volta'schen Kreis: so tritt an dem Platinschwamm Wasserstoffgas-Entbindung ein. Die gleiche Bemerkung findet ihre Anwendung auch auf den vorigen Versuch.

Siebenter Versuch. Versuchsflüssigkeit = 1 Vol. Salpetersäure von 1,35 + 2 Vol. Wassers. Alles verhält sich wie im vorhergehenden Versuch, mit dem Unterschiede jedoch, daß der außerordentliche Zustand, durch Glühen hervorgerufen, nicht so vollkommen ist, als der-

jenige, verursacht durch Erwärmung des mit Säure befeuchteten Platinschwammes.

Achter Versuch. Versuchsflüssigkeit = 3 Vol. Salpetersäure von 1,35 + 7 Vol. Wassers. Es gelingt in der Mehrzahl der Fälle nicht, das schwammförmige Platin durch Glühen in den außerordentlichen Zustand zu versetzen. Gewöhnlich fängt schon wenige Secunden nach erfolgtem Eintauchen in die Säure die Gasentwicklung an; indessen scheint die entbundene Wasserstoffmenge derjenigen des am positiven Pole frei gewordenen Sauerstoffs bei weitem nicht stöchiometrisch proportional zu seyn. Durch Befeuchtung des Platinschwamms mit Säure und darauf folgender starker Erwärmung derselben läßt sich der außerordentliche Zustand leichter und vollkommener hervorrufen als durch Glühen.

Neunter Versuch. Versuchsflüssigkeit = 3 Vol. Salpetersäure von 1,35 + 8 Vol. Wassers. Durch starkes Erwärmen des mit Säure benetzten Platinschwamms läßt sich in diesem der ungewöhnliche Zustand bis zu dem Grade hervorrufen, daß sich im Verhältniß zum Sauerstoff nur wenig Wasserstoff entbindet. Wird die Säule mit dem glühenden (zum Eintauchen bestimmten) schwammförmigen Ende geschlossen, so verlaufen einige Secunden, bis die Wasserstoffgas-Entwicklung an demselben beginnt; ist sie eingetreten, so hört sie wieder nach 5 bis 6 Secunden Dauer auf, um aber nach einigen Augenblicken wieder zu beginnen und keine weiteren Unterbrechungen zu erleiden.

Zehnter Versuch. Versuchsflüssigkeit = 1 Vol. Salpetersäure von 1,35 + 3 Vol. Wassers. Wird die Säule mit glühendem Platinschwamm geschlossen, so vergehen etwa 6 Secunden, ehe die Wasserstoffgas-Entwicklung an ihm beginnt; ist sie einmal eingetreten, so erleidet dieselbe keine weitere Unterbrechung. Durch vorangegangene Erwärmung des mit Säure benetzten Platinschwamms kann zwar die Lebhaftigkeit der Wasserstoff-

Entbindung merklich vermindert, letztere aber nie gänzlich aufgehoben werden.

Elfter Versuch. Versuchsflüssigkeit = 1 Vol. Salpetersäure von 1,35 + 4 Vol. Wassers. In Bezug auf den glühenden Platinschwamm gilt das, was in Voranstehendem gesagt ist. Erwärmt man das mit Säure benetzte schwammförmige Platin, so tritt, wenn mit ihm die Säule geschlossen wird, Gasentwicklung ein, die aber nur wenige Augenblicke währt; nach Verfluß einiger weiteren Secunden fängt auf's Neue die Gasentbindung an, ohne wieder aufzuhören. Versuche mit noch verdünnterer Salpetersäure anzustellen, habe ich nicht für nothwendig erachtet, da in den beiden zuletzt angeführten Fällen die Zersetzungserscheinungen so gut als normal sich verhielten.

Ehe ich weiter gebe, muß ich noch die nicht ganz unwichtige Bemerkung machen, daß die oben erwähnten Resultate nur dann erhalten werden können, wenn der bei den Versuchen in Anwendung gebrachte Strom eine gewisse Stärke nicht erreicht, oder, was das Gleiche ist, wenn die Menge des in einer gegebenen Zeit elektrolysirten Wassers ein gewisses Maas nicht überschreitet. Geschieht letzteres, so findet an der negativen Elektrode Gasentwicklung statt. Ich wendete, wie schon anderwärts bemerkt worden, solche Ströme an, die nur eine mäßig lebhafte Wasserzersetzung verursachten, und um im Stande zu seyn die Stromstärke immer nach Bedürfnis abzuändern, bediente ich mich einer Volta'schen Vorrichtung, die es gestattet, deren Plattenpaare beliebig tief in die excitirende Flüssigkeit einzusenken.

Noch bleibt zu ermitteln übrig: erstens, ob nicht bei jeder Stromstärke und bei jedem Verdünnungsgrade der Salpetersäure die Wasserstoff-Entbindung an der negativen Platinschwamm-Elektrode unterdrückt werden könne dadurch, daß man letzterer einen gehörigen Umfang giebt, und zweitens, ob bei einer Stromstärke, bei

welcher Gasentwicklung an der negativen Elektrode eintritt, die Menge des an letzterer entbundenen Wasserstoffs derjenigen des am positiven Pol frei gewordenen Sauerstoffs entspricht, in der Weise nämlich, daß beide Elemente, mit einander verbunden, in Wasser aufgehen. Auch fragt es sich, wohin der Wasserstoff komme, wenn derselbe nicht in Gasform an der negativen Elektrode erscheint. In dem Falle, wo man concentrirtere Salpetersäure dem Einfluß eines Volta'schen Stromes unterwirft, wird dieses Element, wie wir dies mit Gewißheit wissen, zur theilweisen Desoxydation der Säure verwendet, indem salpetrichte Säure entsteht. Dient aber mehrfach mit Wasser verdünnte Salpetersäure als Versuchsflüssigkeit, spielt wohl unter diesen Umständen der durch den Strom aus dem Wasser geschiedene Wasserstoff dieselbe Rolle, wie in dem vorhin erwähnten Falle? und sollte, wenn dem so wäre, nicht Etwas Stickoxydgas an der negativen Elektrode sich entwickeln? Würde der an letzterer auftretende Wasserstoff die Salpetersäure zur salpetrichen Säure reduciren, so müßte diese um die negative Elektrode herum sich anlegen, und unmittelbar nachdem dies geschehen, unter dem Einflusse des vielen Wassers, enthalten in der Versuchsflüssigkeit, in Salpetersäure und Stickoxydgas, wenigstens dem größten Theile nach, zerlegt werden. Es sollte daher, wären alle diese Voraussetzungen richtig, das zuletzt genannte Gas an dem negativen Poldrahte auftreten; man bemerkt aber, wie bereits schon erwähnt worden ist, gerade in verdünnter Säure keine solche Gasentwicklung. Möglich wäre es vielleicht, daß in dem fraglichen Falle Ammoniak gebildet würde. Da nämlich bei einem gewissen Verdünnungsgrade die Salpetersäure ihres ganzen Sauerstoffgehaltes durch den auf elektrolytischem Wege ausgeschiedenen Wasserstoff beraubt werden könnte, so liefse es sich recht wohl denken, daß der dadurch frei gewordene und im nascirenden Zustande sich befindende

Stickstoff mit einem gleichen Theile des in dem gleichen Zustande seyenden Wasserstoffs zu Ammoniak sich verbinde. Noch habe ich nicht untersucht, ob genannte Substanz in verdünnter Salpetersäure sich vorfinde, nachdem durch diese eine Zeit lang ein Strom mittelst Platin-Elektroden geleitet worden ist.

Eine Erklärung über die Thatsachen zu geben, von welchen bisher die Rede gewesen ist, wage ich dermalen noch nicht; es müssen denselben noch andere sich anreihen, ehe sie verstanden werden können. Nicht umhin kann ich jedoch, die Vermuthung zu äußern, daß einige der fraglichen Erscheinungen zusammenhängen dürften mit dem bekannten Vermögen des Platins, die chemische Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff zu begünstigen. Einer solchen Vermuthung geben namentlich einige Thatsachen Raum, von welchen bald gesprochen werden soll. Am räthselhaftesten erscheinen mir diejenigen der oben erwähnten Resultate, welche sich auf das Uebertragen des außerordentlichen Zustandes von einem Platindrahte auf den andern beziehen, und welche einige Aehnlichkeit mit den am Eisen sich zeigenden Passivitäts-Erscheinungen haben.

Aus den interessanten Untersuchungen Döbereiner's über das Platin wissen wir, daß dieses Metall in fein zertheiltem Zustande den Weingeist bestimmt, Sauerstoff ziemlich rasch zu verschlucken und sich theilweise zu dehydrogenisiren. Diese Thatsache sowohl, als einige der vorhin angeführten, machten es mir wahrscheinlich, daß auch der Sauerstoff, welcher aus der Electrolyse des Wassers resultirt, unter geeigneten Umständen bestimmt werden könnte, anstatt gasförmig am positiven Pole sich auszuscheiden, chemisch auf wasserstoffhaltige Flüssigkeiten, z. B. also auf Weingeist einzuwirken.

Wenn Sauerstoff im nascirenden Zustande mit Weingeist zusammengebracht würde, so müßte jener auf die-

sen wohl leichter chemisch reagiren können, als dieß geschähe, besäße der Sauerstoff die Gasform. Würde aber dem Weingeist nascirender Sauerstoff dargeboten und befänden sich beide Substanzen noch überdies in Berührung mit fein zertheiltem Platin, so müßte unter solchen Umständen offenbar die chemische Wirksamkeit der genannten Materien noch bedeutend größer seyn, als sie es in dem vorhin angeführten Falle wäre, und es läßt sich denken, daß wenn nascirender Sauerstoff für sich allein auch gar nicht auf den Weingeist chemisch einwirkte, er dieses zu thun vermöchte, wenn dessen Verwandtschaft zum Wasserstoff durch die Anwesenheit des Platins gesteigert würde. Durch welche Mittel vermögen wir aber die erwähnten Stoffe in die fraglichen Beziehungen zu einander zu versetzen? Wir finden ein solches ganz einfach in der Volta'schen Säule, oder vielmehr in der Elektrolyse des Wassers, bei welcher wir schwammförmiges Platin als positive Elektrode functioniren lassen. Ist letztere während der Wasserzersetzung mit einer weingeisthaltigen Flüssigkeit umgeben, so sind offenbar alle die Umstände vorhanden, von denen so eben die Rede gewesen ist; denn der auf elektrolytischem Wege aus dem Wasser geschiedene Sauerstoff befindet sich im Moment seines Freiwerdens im nascirenden Zustand, und es tritt in dieser Beschaffenheit das genannte Element am Platinschwamm auf. Aus nachstehenden Angaben wird nun erhellen, ob die weiter oben ausgesprochenen Vermuthungen durch die Erfahrung bestätigt worden sind oder nicht.

Erster Versuch. In einem Gemisch aus einem Volumen Wassers und zwei Volumen gewöhnlichen Weingeistes bestehend, wird etwas Phosphorsäurehydrat aufgelöst, um jenes besser stromleitend zu machen. Verbindet man diese Flüssigkeit mit der bereits erwähnten Volta'schen Säule und bedient sich des schwammförmigen Platins als positiver Elektrode, so entwickelt sich

an dieser, bei geschlossenem Kreise, auch nicht das kleinste Bläschen von Sauerstoff, falls nämlich der Platinschwamm unmittelbar vor dessen Verbindung mit der Säule und Flüssigkeit geglüht worden ist. Wird der Platinschwamm kalt in letztere eingeführt, so entbinden sich an demselben anfänglich einige Bläschen; aber schon wenige Secunden nach erfolgtem Eintauchen der positiven Elektrode hört an dieser jede Gasentwicklung vollkommen auf, während der Wasserstoff am negativen Pol lebhaft sich entbindet. Dient compacter Platindraht als positiver Pol, so tritt an ihm dauernde Sauerstoffgas-Entwicklung ein, mag sein in die Versuchsflüssigkeit reichendes Ende einfach oder zu einem Knäuel aufgerollt, mag dasselbe vor seinem Eintauchen erhitzt worden seyn oder nicht. Ob aber der unter den zuletzt angeführten Umständen an der positiven Elektrode entwickelte Sauerstoff Ein Volumen beträgt auf zwei Raumtheile des gleichzeitig an der negativen Elektrode entbundenen Wasserstoffgases, habe ich noch nicht ausgemittelt. Dem Augenschein nach zu urtheilen, ist diess nicht der Fall, was, wenn dem wirklich so wäre, beweisen würde, daß selbst compactes Platin im Stande ist, einen Theil des elektrolytisch an ihm ausgeschiedenen Sauerstoffs zu bestimmen, auf den Weingeist chemisch einzuwirken.

Es fragt sich nun, was den eigentlich aus dem Sauerstoff werde, der am Platinschwamm aus dem Wasser eliminirt wird. Zur gründlichen Beantwortung dieser Frage ist unumgänglich nothwendig, daß die Versuchsflüssigkeit, nachdem der Strom einige Zeit durch sie gegangen, genau analysirt und ausgemittelt werde, welche neue Substanzen in jener sich vorfinden. Eine derartige Untersuchung ist von mir, Zeitmangels halber, noch nicht angestellt worden; nichts destoweniger habe ich aber Grund zu vermuthen, daß unter den angegebenen Umständen der Sauerstoffäther D ö b e r e i n e r's oder das Acetal Liebig's sich bilde. Die Erzeugung dieser Substanz

ist

ist schon aus a priorischen Gründen wahrscheinlich; was aber die Wahrscheinlichkeit zur Gewissheit zu erheben scheint, ist die Thatsache, daß an dem Platinschwamm, nachdem derselbe nur kurze Zeit in der weingeisthaltigen Flüssigkeit als positive Elektrode functionirt hat, ein sehr starker Geruch nach dem genannten Acetal sich entwickelt, der bemerkt wird, wenn man besagte Elektrode aus der Flüssigkeit herausnimmt. Es wird wohl kaum bezweifelt werden dürfen, daß unter den erwähnten Umständen, ausser dem Acetal, auch Essigsäure, Aldehyd, Ameisenäther und Essigäther gebildet werden.

Zum Schlusse der Beschreibung des Resultates dieses Versuches will ich noch bemerken, daß wenn die erwähnte Versuchsflüssigkeit ein- oder mehrfach mit Wasser verdünnt wird, Erscheinungen eintreten gleich denen, von welchen vorhin die Rede gewesen ist; namentlich zeigt sich der Acetalgeruch am Platinschwamm.

Zweiter Versuch. Mit einem Gemische, das aus gleichen Raumtheilen Wassers, Weingeistes und gewöhnlicher Schwefelsäure besteht, werden Resultate erhalten vollkommen übereinstimmend mit denen, deren so eben gedacht worden ist. Nur wenn schwammförmiges Platin als positive Elektrode dient, kann an dieser die Sauerstoffentbindung gänzlich unterdrückt werden, und wird an ihm der Acetalgeruch bemerkt.

Dritter Versuch. Wird als Versuchsflüssigkeit ein Gemisch angewendet, welches auf ein Volumen Salpetersäure von 1,35 einen Raumtheil Weingeistes enthält, so findet weder Sauerstoffentwicklung an der positiven, noch Wasserstoffentbindung an der negativen Elektrode statt, vorausgesetzt beide Elektroden bestehen aus Platinschwamm. Damit jedoch am negativen Pol dieses Resultat erhalten werde, ist nöthig, daß der denselben bildende Platinschwamm vor seinem Eintauchen entweder glühend gemacht, oder mit der Versuchsflüssigkeit befeuchtet und erwärmt werde. Bei Anwendung von com-

compactem Platin als negative Elektrode findet an letzterer lebhaftes Wasserstoffgas-Entwicklung statt. Besteht die positive Elektrode aus einem etwas grossen, aus Platindraht geformten Knäuel, so tritt an ihm ebenfalls keine Spur von Sauerstoffgas auf, auch findet schon an einfachem und etwas dickem Platindraht eine kaum merkbare Entbindung des letzt genannten Gases statt. Am Platinschwamm oder Knäuel wird, wie in den vorhergehenden Fällen, der Geruch nach Acetal bemerkt.

Vierter Versuch. Besteht die Probestoffigkeit zu gleichen Raumtheilen aus Salpetersäure von vorhin erwähnter Stärke, Weingeist und Wasser, so kann die Entbindung des Wasserstoffgases an der schwammförmigen Platin-Elektrode nicht mehr verhindert werden, während an der positiven Elektrode, mag diese aus schwammförmigem oder compactem Platin bestehen, kein Gas sich entwickelt.

Fünfter Versuch. In einer Versuchsflüssigkeit, zusammengesetzt aus einem Raumtheile gewöhnlicher Salpetersäure, einem Raumtheile Weingeistes und sechs Raumtheilen Wassers, finden die Erscheinungen an den Elektroden gerade so statt, wie in dem vorhergehenden Falle, mit dem Unterschiede jedoch, daß an der positiven Elektrode, wenn dieselbe compactes Platin ist, Spuren von Sauerstoffgas sich entbinden. Wird Eisen ¹⁾ als positive Elektrode angewendet, und mit ihm der Voltasche Kreis geschlossen, so findet an dem genannten Metall eine ziemlich lebhaftes Entbindung von Sauerstoffgas statt, und zwar erhält man hierbei letzteres in einer solchen Menge, daß dieselbe hinzureichen scheint, um mit dem an der negativen Elektrode frei gewordenen Wasserstoff gerade Wasser bilden zu können. Die oben angeführte That-

1) Ich erinnere hier an die von mir ausgemittelte Thatsache, daß Eisen als positive Elektrode in allen oxy-elektrolytischen Flüssigkeiten wie ein edles Metall gegen den an ihm ausgeschiedenen Sauerstoff sich verhält.

sache hat in sofern Wichtigkeit, als sie, meinem Dafürhalten nach, beweist, daß der nascirende Zustand des Sauerstoffs nicht die Hauptursache ist, weshalb dieses Element unter den erwähnten Umständen chemisch auf den Weingeist reagirt, sondern daß eine solche Action ihren wesentlichen Grund in dem specifischen Einfluß hat, den das Platin auf den Sauerstoff und Wasserstoff ausübt. Bedient man sich eines Golddrahtes als der positiven Elektrode, so entbindet sich auch an ihm etwas Sauerstoffgas, indessen beträchtlich weniger als am Eisen. Hieraus scheint zu folgen, daß auch das Gold ähnlich dem Platin wirke, nur in einem schwächeren Grade. Voranstehende Angaben dürften, wie mir scheint, die Elektro-Chemiker veranlassen, alle diejenigen Metalle, welche als positive Elektrode (z. B. innerhalb schwefelsäurehaltigen Wassers) den Sauerstoff frei an sich aufzutreten lassen, einer genauen Prüfung zu unterwerfen in Bezug auf ihr Verhalten innerhalb der in Rede stehenden Versuchsflüssigkeit und ähnlicher, Säure und Weingeist enthaltenden Gemische. Höchst wahrscheinlich würde als Resultat einer solchen Untersuchung sich ergeben, daß, je nach der Natur und Cohärenzbeschaffenheit des als positiver Pol dienenden Metalles auch das Verhältniß sich richtete, in welchem Sauerstoff- und Wasserstoffgas im freien Zustande an den beiden Elektroden erscheinen.

Sechster Versuch. Enthält die Versuchsflüssigkeit auf zwei Raumtheilen Salpetersäure ein Volumen Weingeistes, so werden Resultate erhalten, übereinstimmend mit denen, von welchen im dritten Versuche die Rede war, mit dem kleinen Unterschiede jedoch, daß an der negativen schwammförmigen Platinelektrode einige Bläschen sich entwickeln. Dient Eisen in Drahtform als positive Elektrode, so findet an ihm eine lebhafte Sauerstoffgas-Entbindung statt, während an einem gleich dicken Platindraht kaum ein Gasbläschen auftritt.

Siebenter Versuch. In reichlich, mit Kalihydrat versetztem Weingeist ist es mir nicht gelungen, durch irgend ein Mittel die Sauerstoffentbindung (an der positiven Elektrode) zu hemmen. Theoretische Gründe liefsen mich ein anderes Resultat vermuthen; indessen berechnen mich die wenigen Versuche, welche ich mit der erwähnten Flüssigkeit angestellt habe, noch keineswegs zu der Annahme, dafs die Anwesenheit des Kalis im Weingeist letzteren gänzlich verhindere, chemisch auf den entbundenen Sauerstoff einzuwirken. Eine solche Einwirkung kann nur dann bestimmt verneint werden, wenn ausgemittelt ist, dafs unter allen Umständen genau so viel Sauerstoff an der positiven Elektrode sich entwickelt, als nöthig ist, um den gleichzeitig an der negativen Elektrode entbundenen Wasserstoff zu Wasser zu oxydiren.

Achter Versuch. Dient als Versuchsflüssigkeit Aether, welcher so lange mit gewöhnlicher Salpetersäure (1,35) geschüttelt worden, bis jener von dieser nichts mehr aufnimmt, so entbindet sich an der positiven Elektrode, mag dieselbe aus compactem oder schwammförmigem Platin bestehen, kein Sauerstoffgas. Wird Platindraht als negative Elektrode gebraucht, so findet an ihm eine äusserst lebhaftes Wasserstoffgas-Entwicklung statt, während letztere unterdrückt werden kann, wenn statt Platindraht Platinschwamm in Anwendung gebracht und derselbe vor seinem Eintauchen in den säurehaltigen Aether erwärmt wird.

Neunter Versuch. Salpetersäure von 1,35 mit so viel Aether versetzt, als dieselbe aufnehmen kann, liefert ein Gemisch, welches an der positiven Elektrode das Freiwerden des Sauerstoffs nicht gestattet. An der negativen Elektrode findet im Moment des Schliessens der Säule lebhaftes Gasentwicklung statt, die jedoch schon nach wenigen Secunden aufhört. Ist dieser Zustand eingetreten, so kann derselbe auf einen zweiten Draht über-

getragen werden, wenn man eben so verfährt, wie unter 3) weiter oben angeführt worden ist.

Weitere Versuche, als die eben beschriebenen, habe ich mit weingeist- und ätherhaltigen Flüssigkeiten nicht angestellt; dieselben dürften aber hinreichen, um die Thatsache außer Zweifel zu stellen, daß der auf elektrolytischem Wege ausgeschiedene Sauerstoff unter gegebenen Umständen bestimmt werden kann, chemisch auf Aether und Weingeist einzuwirken. Ich muß indessen auch hier die weiter oben stehende, bei einem anderen Anlaß gemachte Bemerkung wiederholen, daß die Resultate, erhalten aus der zuletzt angeführten Reihe von Versuchen, durchschnittlich von einer bestimmten Stromstärke abhängig sind, und daß die Ergebnisse etwas verschieden von den beschriebenen ausfallen, wenn die Kraft des angewendeten Stromes ein gewisses Maas überschreitet. Es ist indessen, wie ebenfalls schon angedeutet worden, recht wohl möglich, daß bei Anwendung selbst des allerkräftigsten Stromes dennoch jede Sauerstoffgas-Entbindung an der positiven Elektrode verhindert werden kann, wenn nur das Volumen des Platinschwammes, dem man diese Rolle anweist, groß genug genommen wird. Ohne Zweifel hängt die Menge des in einer gegebenen Zeit durch die Vermittlung des Platins vom Weingeist verschluckten Sauerstoffs auch wesentlich von der Zahl der Berührungspunkte ab, welche das Metall beiden Substanzen (dem Sauerstoff und dem Weingeist) darbietet. Würde nun durch den Strom z. B. eine doppelt so große Quantität Sauerstoffs an der positiven Elektrode entbunden, als diese in derselben Zeit mit dem Weingeist zu vereinigen vermöchte, so müßte die Hälfte des entwickelten Gases frei werden, vorausgesetzt nämlich, der Strom übe keinerlei Art von veränderndem Einfluß auf das chemische Wirkungsvermögen (die katalytische Kraft) des Platins aus.

Möglich ist auch, daß das Verhältniß, in welchem

Weingeist mit Wasser und Säure gemischt wird, bestimmend auf das Resultat der Wechselwirkung, zwischen Platin, Sauerstoff und Weingeist stattfindend, einwirkt, wie auch die Natur der Säure, die sich in der Versuchsflüssigkeit vorfindet; eben so dürfte auch die Temperatur der letzteren nicht ohne allen Einfluß auf das Ergebnis seyn. Diese und noch manche andere Punkte müssen durch weitere Versuche in's Klare gesetzt werden; vor allem wichtig und nothwendig aber ist, daß man die gasigen Flüssigkeiten, welche eine Zeit lang dem gedoppelten Einflusse der strömenden Elektrizität und des schwammförmigen Platins ausgesetzt gewesen sind, und entweder den Sauerstoff oder den Wasserstoff des elektrolysirten Wassers in sich aufgenommen haben, einer genauen analytischen Untersuchung unterwerfe, weil durch sie allein die Vorgänge ermittelt werden können, welche unter den angegebenen Umständen stattfinden.

Es sey mir schließlic noch erlaubt einige allgemeine Bemerkungen über die in voranstehender Arbeit besprochenen Thatsachen zu machen. Schon seit geraumer Zeit benutzen die Elektro-Chemiker, namentlich aber der sinnreiche Becquerel, schwache Volta'sche Ströme, um mit deren Hülfe unorganische Verbindungen der mannigfaltigsten Art hervorzubringen und zusammengesetzte Körper zu bilden, welche auf dem gewöhnlichen chemischen Wege gar nicht darstellbar sind. Verhältnißmäßig wenige Versuche sind aber, meines Wissens, bis jetzt gemacht worden, um die strömende Elektrizität auch in den Dienst der organischen Chemie herüberzuziehen. Ob nun gleich nicht die Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, daß auf diesem Gebiete das Volta'sche Agens die Bedeutung erlange, welche dasselbe in einem so ausgezeichneten Grade für die unorganische Chemie hat, so bin ich dennoch überzeugt, daß wir dermalen noch weit davon entfernt sind, der Anwendung der Säule im organisch-chemischen Bereich diejenige Ausdehnung gegeben

zu haben, deren sie fähig ist. Wenn wir berücksichtigen, welche wichtige Rolle Sauerstoff und Wasserstoff in der organischen Materie spielen, und wenn wir in Betracht ziehen, daß diese Elemente vermittelt des Volta'schen Stromes so leicht im nascirenden Zustand erhalten werden können, so dürfen wir wohl die Erwartung hegen, daß es uns früher oder später gelingen werde, für eine große Anzahl von Fällen die Umstände auszumitteln, unter welchen die genannten Elemente im Momente ihrer Trennung von einander auf die ihnen dargebotenen organischen Stoffe chemisch einwirken. Sind wir aber einmal an diesem Ziele angelangt, dann werden wir auch vermögen in organischen Substanzen chemische Veränderung zu veranlassen, welche mit unsern jetzigen Mitteln zu bewerkstelligen eben so unmöglich seyn dürfte, als die Darstellung gewisser unorganischer Verbindungen auf dem gewöhnlichen chemischen Wege, welche vermittelt Volta'scher Ströme so leicht erhalten werden können.

Wenn ich mich anders nicht sehr täusche, so weisen die weiter oben erwähnten Versuche und Thatsachen nach dem Wege hin, der betreten werden muß, soll die so eben ausgesprochene Hoffnung in Erfüllung gehen, und ermuntern zur Fortsetzung der begonnenen Untersuchungen.

Möchten nur tüchtige Chemiker, welche vorzugsweise mit dem organischen Theil ihrer Wissenschaft sich beschäftigen, den in dieser Abhandlung besprochenen Gegenständen einige Aufmerksamkeit schenken, und es für der Mühe werth halten, meine Versuche zu wiederholen und neue ähnlicher Art anzustellen. Sie würden sich vielleicht dann überzeugen, daß der Gebrauch der Volta'schen Säule bei manchen organisch-chemischen Untersuchungen nicht nur möglich, sondern sogar von großem Nutzen sey.

Basel, d. 1. Mai 1839.
