

folgende Sauerstoff-Mengen von

$$\ddot{R} = 27,84 \qquad 27,47$$

verlangt.

Diesem Verhältnisse entspricht aber die Formel

$$11 \dot{R} + 8 \ddot{R},$$

welche man entweder

$$2 \dot{R}^4 \ddot{R}^3 + \dot{R}^3 \ddot{R}^2$$

oder

$$5 \dot{R} \ddot{R} + 3 \dot{R}^2 \ddot{R}$$

schreiben kann; in derselben ist aber

$$\dot{R} = \text{Ca, Mg, Fe und K}$$

$$\ddot{R} = \text{Si und Al.}$$

XI. *Ueber die reducirende Wirkung des elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffgases;*
von G. Osann.

Eine Beobachtung, welche ich vor einiger Zeit an Elektroden von Kohle und platinirtem Platin in verdünnter Schwefelsäure gemacht habe (Verhandl. d. Würzb. phys. med. Gesellschaft Bd. V, S. 71 bis 81) haben mich veranlaßt, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen und es ist mir geglückt eine neue, den Umfang unserer Kenntnisse erweiternde Thatsache aufzufinden. Ich will zuvörderst den Versuch beschreiben, welcher als Ausgangspunkt für die nachherigen anzusehen ist. — Ich bediente mich als Elektroden theils Kohlenstücke, theils platinirten Platins. Letzteres fertige ich mir auf folgende Weise an. Ein Platinstreifen etwa 5" lang und 3''' breit wird der Länge nach zu einer Rinne umgebogen. Hierauf wird in die Spalte mittelst eines Pinsels Platiusalmiak eingetragen und hier-

auf einer feinen Platindraht quer herungewickelt. Nachdem wird der Platinsalmiak ausgeglüht. Man hat jetzt in der Rinne Platinschwamm, welcher durch den unwickelten Draht gehalten wird. Die Kohlenstücke waren aus Bunsen'schen Kohlenelementen geschnitten. — Es ist nicht leicht sie frei von Eisen und Schwefel zu erhalten. Ich bediente mich hierzu des folgenden Verfahrens. Sie werden erst mit Salpeter-Salzsäure gekocht, dann mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Hierauf werden sie in einer Glasröhre über einer doppelzügigen Lampe erhitzt, um den darin enthaltenen Schwefel zu verjagen. Diese Operationen müssen so oft wiederholt werden, bis die Säure kein Eisen mehr auszieht und durch Erhitzen kein Schwefel mehr verflüchtigt wird. Aus so gereinigter Kohle liefs ich mir zwei Stücke schneiden von $3\frac{1}{2}$ " Länge und $\frac{1}{2}$ " Breite. In die zwei Endflächen wurden Löcher von 2" Tiefe gebohrt, um die Enden der Leitungsdrähte aufzunehmen. Nachdem diese eingefügt waren, wurden die Kohlenstücke in ein cylindrisches Gläschen gebracht und dieses bis zu einer passenden Höhe mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Die Leitungsdrähte waren mit drei Elementen einer kleinen Grove'schen Säule verbunden (s. Erfahrungen in dem Gebiete des Galvanismus, gesammelt von G. Osann, S. 48). Die verdünnte Schwefelsäure war eine Mischung von 200 R. Th. Wasser und 5 R. Th. Schwefelsäure. Man wird nach Schließung der Säule sogleich eine Entwicklung von Sauerstoffgas am Sauerstoffpol (positiven Pol) wahrnehmen. Später tritt die Entwicklung von Wasserstoffgas am Metallpol (negativen Pol) auf. Sowie letztere beginnt, nimmt man die beiden Kohlenstücke heraus, bringt die hydrogenirte Kohle in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd, die oxydirte in eine Lösung von Jodkaliumstärke. Zu dieser Mischung nehme ich 32 Gran Stärke, befeuchte sie mit 32 Gran Wasser und reibe zusammen. Hierauf werden 2 Unzen Wasser kochend gemacht und zugesetzt. Man kocht jetzt die Mischung auf und setzt ein Gran Jodkalium hinzu. Man nimmt nun von diesem Klei-

ster einen Theil, fügt gleichviel Wasser hinzu und rührt beides durch einander. — Nach ungefähr einer Minute Zeit wird man beobachten, daß in dem einen Glase sich Silber ausscheidet und daß sich die Flüssigkeit in dem anderen bläut. Es zeigte sich hierbei, daß schwefelsaures Silberoxyd leichter zersetzt wird, als salpetersaures. Diese Reactionen treten so stark hervor, daß sich dieser Versuch recht gut zu einem Collegienversuch eignet. Derselbe Versuch gelingt auch mit platinirtem Platin, doch ist die Wirkung schwächer.

Nachdem es durch mehrfache Versuche außer Zweifel gesetzt worden ist, daß Sauerstoffgas durch bloßes Elektrisiren in die Modification des Ozon-Sauerstoffgases übergeführt werden kann, scheint es keine gewagte Hypothese zu seyn, daß Kohle und Platin in ihre Poren Sauerstoff von besagter Modification aufnehmen und daß hieraus die Reaction auf Jodkaliumstärke zu erklären sey. Ich halte diese Erklärung für wahrscheinlicher, als die Annahme, daß sich am Sauerstoffpol eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs bilde.

Wenn man Kalilauge oder Natronlauge mittelst Platinelektroden zersetzt, so gewahrt man keinen Ozongeruch. Ich hatte diese Beobachtung schon früher gemacht und habe sie jetzt wieder bestätigt gefunden. Schönbein beobachtete nur bisweilen Ozongeruch bei Zersetzung vom wässerigen Kali (letzte Ausgabe d. Chemie von G. Gmelin, Bd. I, S. 398). Hiermit in Uebereinstimmung steht nun folgender Versuch. Ich brachte platinirte Platinelektroden in Kalilauge und zersetzte sie durch den Strom. Nach einiger Zeit brachte ich den Metallpol, nachdem er von Kalilauge abgewaschen worden, in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd, den Säurepol in Jodkaliumstärke. Ersterer schied Silber aus, letzterer blieb ohne Wirkung. Eine Wiederholung des Versuchs gab dasselbe Resultat. Dieser Versuch bestätigt die obige Wahrnehmung, daß bei Zersetzung der Kalilauge kein Ozon sich bildet.

Diese Versuche führen zu der Annahme, es möchte eine

dem Ozon-Sauerstoff ähnliche Modification von Wasserstoffgas geben. Folgender Versuch geleitet uns in dieser Richtung einen Schritt weiter. Ich bediente mich zu Anstellung des Versuches eines Apparates, der dem in der Zeichnung Taf. V Fig. 26 ähnlich ist. Es wurde eine an beiden Enden offene Glasröhre von 7" Länge und 1" Durchmesser genommen. Das eine Ende wurde mittelst eines in zwei Stücke zerschnittenen Korkstöpsels verschlossen, welcher in seiner Mitte einen Streifen von Platinblech hielt. Es ist dies der Cylinder *aa* in der Figur; das obere Ende des Platinstreifens, welches über den Stöpsel herausieht, wird von einer kleinen Glasröhre umgeben, welche an dem Stöpsel mit Kitt befestigt ist. Sie wird mit Quecksilber gefüllt und dient dazu Leitungsdrähte aufzunehmen, daneben ist eine zweimal umgebogene Glasröhre eingefügt. Sie dient dazu das sich entwickelnde Wasserstoffgas in die Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd zu leiten. *d* ist ein dicker Platindraht, welcher zur positiven Elektrode gebraucht wird. In dem Gläschen *e* befindet sich eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd in Wasser. Als elektrolytische Flüssigkeit diente eine Mischung von 6 Gewichtsth. Wasser und 1 Gewichtsth. Schwefelsäure. Die Schwefelsäure war auf folgende Weise erhalten worden: Vitriolöl wurde destillirt, das zuerst Uebergehende wurde beseitigt. Hierauf wurde bis ungefähr auf ein Drittheil abdestillirt. Dies Destillat diente zur Mischung. Ich habe mich durch die bekannten Prüfungsmittel auf Salpetersäure überzeugt, daß sie frei von dieser Säure war; ebenso war sie frei von Salzsäure.

Der Apparat wurde so weit mit der verdünnten Säure gefüllt, daß diese den Stöpsel nicht berührte. Die Zersetzung geschah durch eine mäßig stark wirkende Säule. — Nach kurzer Zeit des Durchströmens des Wasserstoffgases bemerkte man, daß die Flüssigkeit ein gräuliches Ansehen annahm. Später ward sie so dunkelgrau, daß sie undurchsichtig erschien. Es wurde jetzt die graue Substanz ab-

filtrirt. Ausgewaschen und getrocknet nahm sie beim Reiben mit einem blanken Spatel Metallglanz an; es war also Silber. Dieser Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, daß das Wasserstoffgas vor dem Einströmen in die Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd erst durch Kalilauge geleitet wurde. Der Erfolg war derselbe.

Um die Wirkung des elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffgases mit gewöhnlichem zu vergleichen, wurde folgendermaßen verfahren. — Es wurde Wasserstoffgas durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zink dargestellt. Das Gas wurde zuerst durch Kalilauge, dann durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid in Wasser und zuletzt durch eine Flasche, gefüllt mit frisch ausgeglühter Kohle, geleitet; es war völlig ohne Geruch. — Von diesem Gase wurde durch eine gleiche Menge derselben Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd in Wasser geleitet. Der Beurtheilung nach mochte wohl die 100fache Gasmenge hindurch geleitet worden seyn, als in dem vorherigen Versuche. Es fand jedoch nicht die geringste Trübung der Flüssigkeit statt. — Hiernach kann es keinem Zweifel unterworfen seyn, daß das elektrolytisch dargestellte Wasserstoffgas eine größere reducirende Kraft hat, als das auf gewöhnliche Weise bereitete.

Würzburg, den 20. Febr. 1855.

XII. Neue Thatsachen in Betreff der Eigenthümlichkeit des auf galvanischem Wege dargestellten Wasserstoffgases; von G. Osann.

Um die Versuche zu den in der Aufschrift angegebenen Thatsachen bequem aufstellen zu können, bediente ich mich des folgenden Apparats. (Siehe Taf. V, Fig. 26).

In einen Glascyliner wird eine Glasröhre gestellt, welche oben mit einem eingekitteten Stöpsel versehen ist