

Über das Voltaische Verhalten des oxydirten Wassers

Autor(en): **Schönbein, C.F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **24 (1839)**

PDF erstellt am: **21.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-89721>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

BEILAGE VI.**NOTIZEN**

über das

Volta'sche Verhalten des oxydirten Wassers

von

C. F. SCHÖNBEIN.

Schon vor einiger Zeit stellte ich über das Volta'sche Verhalten der Hyperoxyde des Bleies und des Silbers eine Reihe von Untersuchungen an und fand, in Uebereinstimmung mit andern Physikern, dass diese Körper einen eminent elektro-negativen Charakter besitzen. Meine neueren Beobachtungen über die sogenannte Polarisirung der Elektroden innerhalb oxyelektrolytischer Flüssigkeiten richteten meine Aufmerksamkeit aufs Neue auf die Hyperoxyde, namentlich aber auf dasjenige des Wasserstoffes hin, von welchem ich in einer meiner letzten Abhandlungen die Vermuthung ausgesprochen, dass in ihm wohl die Ursache der negativen Polarität liegen dürfte, welche die positive Elektrode innerhalb einer oxyelektrolytischen Flüssigkeit erlangt. So viel mir bekannt ist, hat sich ausser *Becquerel* noch Niemand mit dem Wasserstoff-Hyperoxyd vom Volta'schen Standpunkte aus befasst und selbst die von diesem ausge-

zeichneten Naturforscher angestellten Versuche sind bei Weitem noch nicht zahlreich genug, um aus denselben eine erschöpfende Kenntniss der Volta'schen Verhältnisse des in Frage stehenden Körpers ziehen zu können. Der innige Zusammenhang, welcher zwischen chemischen und elektrischen Thätigkeiten besteht, und das so äusserst merkwürdig anomale Verhalten des oxydirten Wassers in chemischer Hinsicht geben der Vermuthung Raum, dass die genannte Verbindung auch in Volta'scher Beziehung ganz eigenthümlich sich verhalten und zu interessanten Stromerscheinungen Veranlassung geben werde. Nachfolgende Angaben dürften vielleicht Einiges dazu beitragen, unsere Kenntnisse von dem Volta'schen Verhalten des oxydirten Wassers zu erweitern.

Zunächst muss ich bemerken, dass das von mir bei meinen Versuchen gebrauchte Wasserstoff-Hyperoxyd sehr stark mit Wasser verdünnt war, so, dass schwammförmiges Platin in dasselbe gebracht, eine nur mässig lebhafte Entwicklung von Sauerstoffgas verursachte, und dann habe ich noch des Umstandes Erwähnung zu thun, dass das bei den Experimenten dienende Platin vorher mit grosser Sorgfalt, durch Behandlung mit Kalilösung und Salpetersäure, Abwaschen in destillirtem Wasser und Glühen von allen ihm etwa noch anhängenden fremdartigen Substanzen, gereinigt wurde.

In die erwähnte Versuchsflüssigkeit liess ich zwei Platindrähte eintauchen, von welchen einer mit einem schwammförmigen Ende versehen war, und verband, nachdem dieselben eine kurze Zeit in oxydirtem Wasser gestanden hatten, ihre freien Enden mit einem empfindlichen Galvanometer. Es trat unter diesen Umständen ein lebhafter Strom ein, der eine solche Richtung hatte, dass das eintauchende schwammförmige Platinende zu dem compacten Ende posi-

tiv sich verhielt. Dieses Resultat stimmt mit demjenigen, das Becquerel schon vor geraumer Zeit erhalten hat, vollkommen überein. Verwechselte ich einen der Platindrähte, gleichgültig, ob den mit dem schwammförmigen Ende versehenen, oder den gewöhnlichen, mit einem Silberdrahte, so erwies sich letzterer ebenfalls positiv gegen die ersteren. War einer der Drähte Gold, der andere Silber, so stand dieser zu jenem in dem gleichen Volta'schen Verhältnisse, in welchem das Zink zum Kupfer steht.

Wurde das wasserhaltige Wasserstoff-Hyperoxyd mit etwas Kali versetzt, so erhielt ich Resultate, wesentlich verschieden von denen, deren ich so eben gedachte: es verhielt sich nämlich das Silber in einer derartigen Flüssigkeit gegen compactes Platin, wie auch gegen schwammförmiges negativ. Das gleiche Verhalten zeigte jenes Metall auch gegen das Gold.

Setzte ich dem oxydirten Wasser wässrige Lösungen von Natrum, Baryt, Strontian oder Kalk zu, so brachten sie die nämlichen Volta'schen Wirkungen hervor, welche das Kali verursacht, d. h. es verhält sich in solchen Gemischen das Silber negativ, zum Platin sowohl, als zum Golde.

Bei der kleinen Menge oxydirten Wassers, die ich zu meiner Verfügung hatte, war es mir unmöglich, alle wünschbaren Versuche anzustellen und namentlich die Grössen der Ablenkung der Nadel bei Anwendung verschiedener Alkalien genau auszumitteln. Mit kalihaltigem oxydirtem Wasser erhielt ich folgendes Resultat:

Silber gegen schwammförmiges Platin negativ, anfängliche Ablenkung	90°
Silber gegen compactes Platin negativ, anfängliche Ablenkung	78°
Silber gegen Gold negativ, anfängliche Ablenkung	100°

Vor der Hand müssen wir uns mit dem allgemeinen, aber nicht ganz uninteressanten Ergebniss begnügen, dass die Anwesenheit einer alkalischen Salzbasis in dem oxydirten Wasser das unter den gewöhnlichen Umständen gegen Gold und Platin positiv sich verhaltende Silber negativ gegen diese Metalle macht.

Da die Darstellung des reinen oxydirten Wassers zu den mühsamsten chemischen Operationen gehört, so suchte ich durch vergleichende Versuche auszumitteln, ob in Volta'scher Beziehung jenes nicht durch chlorbariumhaltiges ersetzt werden könne. Nachstehende Angaben werden darthun, dass dieses möglich ist; ein Umstand, der nicht Wenig dazu beitragen muss, unsere Forschungen über das Volta'sche Verhalten des Wasserstoff-Hyperoxydes zu erleichtern, und der daher verdient, von den Elektrochemikern beachtet zu werden.

In schwach mit Salzsäure versetztes Wasser wurde so lange fein zerriebenes Barium-Hyperoxyd unter Umrühren eingetragen, bis die Flüssigkeit nicht mehr Lakmus röthete. Schwammförmiges Platin in diese Lösung gebracht verursachte eine mässig lebhafte Entwicklung von Sauerstoffgas und es verhielt sich in derselben:

Schwammförmiges Platin gegen compactes positiv, anfängliche Ablenkung	110 ⁰
Silber gegen schwammförmiges Platin positiv, anfängliche Ablenkung	170 ⁰
Silber gegen compactes Platin positiv, anfängliche Ablenkung	150 ⁰
Silber gegen Gold positiv, anfängliche Ablenkung	110 ⁰

Wurde die vorhin erwähnte, durch Sättigung salzsäurehaltigen Wassers mit Barium-Hyperoxyd erhaltene Flüssigkeit filtrirt und nachher mit ziemlich viel Barytwasser ver-

setzt, so erhielt ich mit einem solchen Gemische folgende Resultate:

Schwammförmiges Platin gegen compactes positiv, anfängliche Ablenkung	150 ⁰
Silber gegen schwammförmiges Platin negativ, anfängliche Ablenkung	170 ⁰
Silber gegen compactes Platin negativ, anfängliche Ablenkung	120 ⁰
Silber gegen Gold negativ, anfängliche Ablenkung	100 ⁰
Schwammförmiges Platin gegen Gold negativ, anfängliche Ablenkung	180 ⁰
Compactes Platin gegen Gold negativ, anfängliche Ablenkung	110 ⁰

Ganz ähnliche Resultate ergaben sich, wenn anstatt Barytwasser andere alkalische Lösungen dem chlorbariumhaltigen, oxydirten Wasser beigemischt wurden.

Erörtern wir nun einige der vorhin angeführten Thatsachen. Wir haben gesehen, dass schwammförmiges Platin gegen compactes positiv sich verhält, tauchen sie in reines Wasserstoff-Hyperoxyd, oder in solches ein, welches alkalische Wasser oder Chlormetalle, oder beide letztere zu gleicher Zeit enthält. Welches ist nun der nächste Grund der Störung des elektrischen Gleichgewichtes, die unter den erwähnten Umständen eintritt?

Manche Physiker möchten vielleicht geneigt sein, die Verschiedenheit des Cohärenzzustandes der beiden in die Versuchsflüssigkeit eintauchenden Drahtenden an und für sich selbst und unabhängig von jeder chemischen Thätigkeit als die Ursache der in Rede stehenden Stromerscheinung zu betrachten; entweder weil sie dem schwammförmigen Platin seiner rauhen Oberfläche halber eine andere elektromotorische Wirkung beilegen, als dem glatten Pla-

tindraht, oder weil dieselben der capillaren Action des schwammförmigen Metalles auf die Flüssigkeit Stromerregungsfähigkeit zuschreiben. Dass die Verschiedenheit der Oberfläche oder der mechanischen Beschaffenheit der beiden Versuchsdrähte nicht an und für sich selbst die Ursache des beobachteten Stromes ist, scheint aus dem Umstande hervorzugehen, dass wenn die gleichen Drähte in chemisch reine Salpetersäure oder Kalilösung tauchen, sie auch nicht die allerschwächste Stromerscheinung zu veranlassen im Stande sind. Die genannte Säure gehört aber, wie wohl bekannt, zu den besten flüssigen Leitern und es sollte daher, wenn schwammförmiges Platin gegen das compacte Metall in irgend eine elektrische Spannung träte, diese elektromotorische Wirkung an einem sehr empfindlichen Galvanometer bemerklich gemacht werden können. Wenn aber der Grund des fraglichen Stromes nicht in einem zwischen dem schwammförmigen und compacten Platin bestehenden Volta'schen Gegensatz oder Spannungsverhältniss gesucht werden darf, ist es denn vielleicht doch nicht die Capillarthätigkeit des Platinschwammes, welche die in Rede stehende Erscheinung verursacht? Aus folgenden Gründen glaube ich auch diese Frage in verneinendem Sinne beantworten zu müssen. Werden nämlich das schwammförmige Ende des einen und ein Ende des anderen Versuchsdrahtes in die wasserstoffhyperoxydhaltige Flüssigkeit gestellt und einige Zeit nachher die freien Enden dieser Drähte mit dem Galvanometer verbunden, so erhält man ein Stromresultat, vollkommen übereinstimmend mit dem, das gewonnen wird, wenn man durch das Eintauchen des schwammförmigen Endes in die Versuchsflüssigkeit die Kette schliesst. In so fern nun im ersteren Falle die Verbindung der Versuchsdrähte mit dem Galvanometer erst dann bewerkstelliget wird, nachdem die capillare Thätigkeit zwischen Platinschwamm und

Flüssigkeit zur Ruhe gekommen ist, das heisst die Poren des ersteren mit letzterer angefüllt sind und jede Molecularbewegung aufgehört hat, unter solchen Umständen aber dennoch ein Strom erregt wird, so kann dieser, nach meinem Dafürhalten, unmöglich einer Capillaraction des schwammförmigen Platins zugeschrieben werden.

Lässt sich aber das Auftreten des fraglichen Stromes, weder aus der mechanischen Verschiedenheit der Oberflächen der Versuchsdrähte, noch aus einer Haarröhrchenthätigkeit des Platinschwammes erklären, so fragt es sich, welches denn die wirkliche Ursache der in Rede stehenden Erscheinung sei.

Ich habe bereits weiter oben bemerkt, dass wenn unsere Versuchsdrähte in chemisch reine Salpetersäure gebracht und deren freie Enden nachher mit dem Galvanometer verbunden werden, auch nicht der allerschwächste Strom auftritt. Nach den Grundsätzen der chemischen Theorie des Galvanismus begreift sich diese Stromabwesenheit sehr leicht; denn da die zuletzt erwähnte Flüssigkeit, weder auf das schwammförmige, noch auf das compacte Platin irgend eine chemische Wirkung ausübt, so kann auch wohl, unter diesen Umständen, von einer Störung des elektrischen Gleichgewichtes keine Rede sein. Anders verhalten sich die Sachen, wenn schwammförmiges und dichtes Platin, durch den Galvanometerdraht Voltaisch mit einander verbunden, in eine wasserstoffhyperoxydhaltige Flüssigkeit eintauchen. Unter solchen Umständen findet an beiden Versuchsdrähten eine chemische Action statt: das Platin veranlasst auf eine uns noch unerklärliche Weise die Zerlegung des oxydirten Wassers, und dieser chemische Act stört das elektrische Gleichgewicht der in Wechselwirkung begriffenen Körper. Würde nun an den beiden eintauchenden Enden der Platindrähte die Zersetzung des Hyperoxydes auf eine vollkommen gleiche

Weise stattfinden, so könnte die Nadel des Galvanometers nicht afficirt werden, denn es entstünden in einem solchen Falle zwei Ströme von gleicher Stärke und in entgegengesetzter Richtung sich bewegend. Eine solche Gleichheit findet aber unter den angeführten Umständen nicht statt; denn das schwammförmige Ende zerlegt das oxydirte Wasser ungleich lebhafter, als diess das compacte thut und hieraus folgt nothwendig, dass der an letzterem erregte Strom viel schwächer ist als derjenige, der seinen Ursprung am Platinschwamme nimmt.

Wenn nun das Auftreten eines Stromes unter den eben erwähnten Umständen nach der chemischen Theorie des Galvanismus unschwer sich einsehen lässt, so kann das Gleiche nicht von der angeführten Stromrichtung gesagt werden; denn man sollte meinen, dieselbe müsste gerade entgegengesetzt sein derjenigen, die wirklich beobachtet wird. Besteht das eine Ende des Galvanometerdrahtes aus schwammförmigem Platin, das andere aus dem gleichen Metalle im compacten Zustande, und tauchen beide Enden in wasserhaltiges Wasserstoff-Hyperoxyd ein, so ist der Unterschied in der Grösse der chemischen Thätigkeit, welche an gesagten Extremitäten gleichzeitig stattfindet, so bedeutend, dass wir die Thätigkeit am compacten Ende als verschwindend klein betrachten dürfen, im Vergleich zu der am Platinschwamm eintretenden Action. Da letztere nun in der Desoxydation des Wasserstoff-Hyperoxydes besteht, und diese nach den Grundsätzen der chemischen Theorie auf eine der Oxydation entgegengesetzte Weise elektromotorisch wirkt, so sollte man glauben, es müsste unter den fraglichen Umständen ein Strom erregt werden, zu dem das schwammförmige Platin als negative Elektrode sich verhielte. Wie aber oben bemerkt worden ist, findet gerade das Gegentheil hievon statt und es verhält sich das Pla-

tinschwammende in Volta'scher Hinsicht so, als ob dasselbe in Oxydation begriffen wäre.

Bei der räthselhaften chemischen Natur des oxydirten Wassers, des Platins und einiger anderen sogenannten negativen Metalle ist es äusserst schwierig, eine richtige Einsicht in die chemischen Vorgänge zu gewinnen, welche statt haben, wenn die genannten Stoffe miteinander in Wechselwirkung gesetzt werden. Nicht unmöglich ist es, dass die Zerlegung des Wasserstoff-Hyperoxydes auf einer virtuellen Oxydation z. B. des Platins beruht, d. h. auf einer eigenthümlich chemischen Anziehung ausgeübt von diesem Metalle gegen einen Antheil Sauerstoffes, enthalten in der erwähnten Verbindung. Wenn das Platin in der Wirklichkeit sich auch nicht oxydirt, so scheint mir dieser Umstand nicht gegen die Richtigkeit der eben erwähnten Ansicht zu sprechen, da sich Gründe denken lassen, welche die actuelle Oxydation des Metalles verhindern könnten. Jedenfalls scheint es mir wahrscheinlicher, dass die Zersetzung des Wasserstoff-Hyperoxydes durch Platin die Folge einer Anziehung zwischen Metall und Sauerstoff sei, als dass jene (die Zerlegung) auf einer zwischen diesen Stoffen statt findenden Abstossung beruhe. Wäre nun ersteres wirklich der Fall, so liesse sich hieraus die in Frage stehende Stromrichtung im Allgemeinen wenigstens erklären und der anomale Fall auf die Regel zurückführen. Sollte nicht vielleicht gerade diese Stromrichtung als Beweis für die Richtigkeit der geäusserten Ansicht gelten dürfen? Wie nun dem auch sein möge, gewiss ist, dass der fragliche Gegenstand in theoretischer Hinsicht das grösste Interesse hat und dass er in hohem Grade verdient, genauer erforscht zu werden, denn er hängt offenbar auf das Innigste mit denjenigen räthselhaften Erscheinungen zusammen, welche man jetzt katalytische nennt.

Die merkwürdige Thatsache, dass die Anwesenheit einer alkalischen Substanz in dem oxydirten Wasser das Silber bestimmt, gegen Gold und Platin negativ zu werden, wie auch einige andere oben gemachte und noch nicht bewährte Angaben gedenke ich später bei einem geeigneten Anlasse zu besprechen.

