

I.

Elektrische Untersuchungen.

Von Carl Fromme.

(Vorläufige Mittheilung der experimentellen Resultate.)

Im Jahre 1879 habe ich auf der Naturforscherversammlung zu Baden-Baden *) eine kurze Mittheilung über das elektrische Verhalten des Platins und der Kohle in Chromsäurelösung gemacht. Vergleichende Messungen der elektromotorischen Kraft (E. K.) einiger galvanischer Elemente im geöffneten und im geschlossenen Zustande hatten nämlich zu folgenden Sätzen geführt :

1) Die E. K. des Bunsen'schen Elements nimmt ein wenig (4 %) zu, wenn man die Salpetersäure (spec. Gewicht = 1,4) durch Bunsen'sche Chromsäurelösung ersetzt. Diese Zunahme ist wesentlich die gleiche, mag das Element geöffnet oder von einem starken Strome durchflossen sein.

2) Die E. K. des *geöffneten* Grove'schen Elements nimmt ebenfalls etwa um 4 % zu, wenn man an Stelle der Salpetersäure Chromsäure einführt **); sie sinkt aber bedeutend, nämlich auf fast zwei Drittel, wenn das Element *geschlossen* ist.

Soweit sich diese Sätze auf die E. K. der *geschlossenen* Elemente beziehen, hatten sie sich schon aus früheren Ver-

*) Tageblatt S. 178.

***) Bei den ersten Versuchen hatte ich eine geringe Abnahme gefunden. Der Grund derselben liegt in nicht genügender Reinigung des Platins. Sobald man hierfür Sorge trägt, beobachtet man eine Zunahme.

suchen von Poggen dorff *) und Buff **) ergeben; der erstere hatte daraus geschlossen, daß die elektrische Stellung der Metalle, hier des Platins und der Kohle, in der Spannungsreihe durch die Flüssigkeiten, hier die Salpetersäure und die Chromsäure, bedeutend geändert werde; der letztere dagegen sah in der geringen E. K. des Platins in Chromsäure gegenüber der großen E. K. der Kohle in Chromsäure nur eine Folge der kleinen Oberfläche des Platins gegenüber der großen Oberfläche eines porösen Kohlestücks.

Da meine Versuche auf eine nur geringe Aenderung der E. K. des Grove'schen Elements bei Ersetzung der Salpetersäure durch Chromsäure führen, so lange als das Element *nicht geschlossen* wird, so beweisen sie, daß Poggen dorff's Erklärung falsch ist und daß die geringe E. K. des *geschlossenen* Elements lediglich auf secundären Ursachen beruht.

Aber auch die Erklärung Buff's ist nur soweit richtig, als sie die Erscheinung einer secundären Ursache zuschreibt, sie ist falsch, da sie dieselbe in der kleinen Oberfläche eines Platinblechs erblickt. Daß die Erscheinung complicirter ist, als um hierdurch ihre Erklärung zu finden, ergiebt sich schon daraus, daß Buff und Poggen dorff, ebenso wie der Verfasser bei seinen ersten Versuchen, bei längerer Schließung des Stroms die E. K. keineswegs abnehmend, sondern zunehmend fanden — die obige Angabe über die E. K. des geschlossenen Chromsäureelements (zwei Drittel von der des Salpetersäureelements) bezieht sich auf das nach längerer Dauer der Stromschließung erreichte *Maximum*. — Hieraus und aus dem obigen Satz 2 schloß ich: „Die E. K. des mit Chromsäure gefüllten Grove'schen Elements muß, sobald dasselbe geschlossen wird, zuerst bis zu einem kleinsten Werthe abnehmen. Darauf nimmt sie wieder zu, ohne aber den Werth der E. K. des ungeschlossenen Elements zu erreichen.“

Die Versuche, welche behufs experimenteller Prüfung dieses Satzes angestellt wurden — und die denselben auch

*) Poggen dorff, Pogg. Ann. LVII, S. 101 (1842).

**) Buff, Ann. Chem. u. Pharm. CI, S. 1 (1857).

bestätigten — ergaben eine große Reihe merkwürdiger Resultate.

Da ich ähnliche Erscheinungen schon früher bei einer Untersuchung des mit *Salpetersäure* gefüllten Grove'schen Elements wahrgenommen hatte *), so unterwarf ich auch das Verhalten des Platins gegen Salpetersäure einer genaueren Prüfung. Die Resultate dieser Untersuchung waren den mit Chromsäure erhaltenen zum Theil conform oder ähnlich, zum Theil aber auch führten sie auf neue interessante Gesetzmäßigkeiten.

Der Wunsch, die beobachteten Erscheinungen zu erklären, veranlafte mich weiter, die Kohle und das Gold als auch namentlich das dem Platin verwandte Palladium einer ähnlichen Untersuchung wie das Platin zu unterwerfen, und endlich wurde behufs Klarstellung der mit der Bunsen'schen Chromsäurelösung erhaltenen Resultate noch das Verhalten von Platin und Palladium gegen reine, in Wasser gelöste Chromsäure geprüft.

Eine Aufzählung der hauptsächlichsten bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate bildet den ersten Abschnitt dieser Mittheilung. Die elektromotorischen Kräfte wurden theils galvanometrisch, theils elektrometrisch gemessen. Sämmtliche im Folgenden genannte galvanische Combinationen sind untersucht, indem sie mit Zink in Schwefelsäure zu einem Element zusammengestellt wurden.

I. Platin in Bunsen'scher Chromsäurelösung.

1) Die E. K. nimmt vom Augenblick der Stromschliessung an ab und nach Erreichung eines Minimums wieder zu. Das Minimum kann bis 0,4 des Anfangswerths betragen. Stets, auch bei den kleinsten Stromdichten, bleibt die E. K. des geschlossenen Elements viel kleiner als die des ungeschlossenen, wodurch die Ansicht Buff's widerlegt ist, daß das Verhalten des Platins in Chromsäure durch seine kleine Oberfläche bestimmt werde. Das Minimum liegt desto weniger

*) Fromme, Wied. Ann. VIII, S. 330 (1879).

tief und wird um so langsamer erreicht, je schwächer der Strom und je größer die Oberfläche des Platins, d. h. überhaupt, je kleiner die Stromdichte ist. Die Periode der Zunahme ist um so kleiner, je schwächer der Strom ist; bei den kleinsten Stromdichten bleibt die E. K. auf dem erst nach sehr langer Zeit erreichten Minimum stehen. Mit zunehmender Stromdichte wächst auch die Periode der Zunahme, aber der in derselben erreichte Endwerth nimmt immer mehr ab: Sein Verhältniß zu der E. K. des ungeschlossenen Elements ging von $\frac{100}{115}$ bis $\frac{100}{141}$.

Die Abnahme der E. K. bis zum Minimum sowohl als die darauf folgende Zunahme erfolgt bei mittelgroßer Stromdichte mit bedeutender Geschwindigkeit.

2) Wenn die Stromdichte sehr groß ist, so nimmt die E. K. vom Augenblick der Stromschliessung an schnell bis zu einem sehr kleinen Werth ab, von dem sie sich nicht wieder erhebt.

3) Das Element ist gegen Erschütterungen des Platins immer empfindlich, namentlich in dem unter 2) genannten Falle, wo Erschütterung eine starke vorübergehende Zunahme der E. K. bewirkt. Nimmt man diesen Fall aus, so besteht die Wirkung einer kurzen Erschütterung in einer Zunahme der E. K., welche sich aber unmittelbar darauf in eine Abnahme verwandelt, die allmählich wieder verschwindet. Diese Aenderungen erreichen nicht 10 % der augenblicklichen E. K. Die Empfindlichkeit des Elements gegen Erschütterung verschwindet, wenn man es kurze Zeit durch einen recht kleinen Widerstand (Null) schließt; nur in dem unter 2) genannten Falle bleibt sie immer bestehen.

4) Wird das Element zuerst längere Zeit durch einen größeren Widerstand, sodann, ohne geöffnet zu werden, durch einen kleineren geschlossen, so nimmt die E. K. bei diesem bis zu einem Minimum ab und dann zu. Das Minimum liegt weniger tief, als wenn sofort durch den kleineren Widerstand geschlossen worden wäre. Wird aber zuerst längere Zeit durch einen kleineren und dann ohne den Strom zu unterbrechen durch einen größeren Widerstand geschlossen, so

nimmt bei diesen die E. K. bis zu einem Maximum zu und dann ab. Nicht nur das Maximum ist größer, als der bei sofortiger Schließung durch den größeren Widerstand erreichbare Endwerth, sondern es bewahrt auch nach Ueberschreitung des Maximums die E. K. höhere Werthe, als ohne vorhergegangene Schließung mit dem kleineren Widerstande erreicht wären. Will man das Letztere wegen der lange Zeit anhaltenden Abnahme einerseits, der Zunahme andererseits nicht unbedingt zugeben, so wird jedenfalls durch vorhergehende Schließung mit einem kleineren Widerstande bei dem nachfolgenden größeren der Eintritt des Endwerthes, d. h. des bei diesem Widerstande möglichen Maximums *beschleunigt*.

5) Wenn das Element, nachdem es kürzere oder längere Zeit durch einen kleineren oder größeren Widerstand geschlossen gewesen, geöffnet wird, so nimmt seine E. K. zuerst rasch, bald aber sehr langsam zu und erreicht erst nach einer sehr langen Zeit wieder den maximalen Werth, welchen sie besaß, ehe das Element geschlossen wurde. Erschütterung des Platins erweist sich ohne Wirkung auf das Ansteigen der E. K. Wird es, nachdem es kürzere oder längere Zeit geöffnet war, abermals geschlossen, so nimmt die E. K. wieder bis zu einem Minimum ab, welches in jedem Falle höher als bei der ersten Stromschließung liegt, desto höher, je kürzer die Dauer der Oeffnung war, und nimmt dann wieder zu.

6) Das einfachste Mittel, das Element von den Folgen vorhergehenden Stromdurchgangs zu befreien und ihm seine maximale E. K. wieder zu geben, war, das Platin in der Spiritusflamme zu glühen. Weniger sicher wirkte Eintauchen des Platins in Salpetersäure, am unvollkommensten jedoch bloße Oeffnung des Elements, d. h. Belassen des Platins in der Chromsäurelösung.

7) Eine Aenderung der Platinoberfläche durch den Stromdurchgang ist nicht wahrnehmbar, aufser wenn die Stromdichtigkeit sehr groß ist. Dann findet Gasentwicklung am Platin statt, so lange als der Strom geschlossen ist.

8) Temperaturerhöhung des Platins oder der Chromsäure läßt die beschriebenen Erscheinungen ungeändert.

II. Platin in Salpetersäure.

Die im Folgenden zu beschreibenden Erscheinungen zeigen sich zwar bei Salpetersäure jeder Concentration, am bequemsten sind sie aber bei Säure mittlerer Concentration zu studiren. Die benutzte Säure war deshalb etwa 30 procentig.

1) Die E. K. nimmt vom Augenblick der Stromschliessung an ab und nach Erreichung eines Minimums wieder zu.

Sie ist von Anfang an constant, wenn die Säure sehr concentrirt und die Stromdichte nicht zu groß, aber auch wenn die Säure weniger concentrirt und die Stromdichte sehr klein ist. Sie nimmt nur bis zu einem Minimum ab, ohne wieder anzusteigen, wenn die Stromdichte sehr groß ist, ohne daß die Säure entsprechend concentrirt wäre.

Das Minimum liegt desto tiefer, je größer die Stromdichte ist. Sein Werth kann weniger als die Hälfte des Anfangswerths betragen, es wird immer sehr schnell erreicht, gewöhnlich innerhalb 10 Sekunden. Nach Ueberschreitung des Minimums steigt die E. K. zuerst beschleunigt, dann verzögert an und erreicht bald Werthe, die der E. K. des ungeschlossenen Elements nahe liegen, desto näher, je kleiner die Stromdichte ist.

2) Erschüttert man das Platin des geschlossenen Elements, selbst nur in kaum merkbarer Stärke, so nimmt die E. K. bedeutend ab, während Umrühren der Säure nur eine kleine Abnahme hervorruft. Hatte sie vor Eintritt der Erschütterung bereits nahe ihr Maximum erreicht, so nimmt sie durch dieselbe bis zum Minimum ab und nach Aufhören der Erschütterung wieder zu. Wenn dagegen in Folge zu großer Stromdichte die E. K. auf dem Minimum stehen blieb, dann verursacht Erschütterung des Platins eine Zunahme, die mit Aufhören der Erschütterung allmählich wieder verschwindet.

Die große Empfindlichkeit gegen Erschütterung des Platins läßt sich auf keine Weise beseitigen.

3) Wenn man, ohne das Element zu öffnen, den Schließungswiderstand vermindert, so nimmt die E. K. bis zu einem Minimum ab und darauf zu; vermehrt man ihn dagegen, so nimmt die E. K. zuerst bis zu einem Maximum zu und dann ab. In beiden Fällen nähert sich die E. K. den Werthen an, welche sie auch bei alleiniger Schließung durch den kleineren resp. den größeren Widerstand nach längerer Zeit erreicht haben würde. Das im zweiten Falle eintretende Maximum ist kleiner als die E. K. des ungeschlossenen Elements.

4) Wenn man das Element öffnet, so wächst seine E. K., erreicht aber erst nach längerer Zeit die maximale E. K. des ungeschlossenen Elements. Dagegen nimmt es dieselbe sofort wieder an, wenn man das Platin ganz wenig erschüttert. Schließt man das Element, nachdem es einige Zeit geöffnet war, von Neuem, so nimmt die E. K. wieder bis zu einem Minimum, jedoch von viel geringerer Tiefe als bei der ersten Stromschließung, ab und dann zu. War aber das Platin während der Oeffnungsdauer erschüttert worden, so liegt das bei neuer Schließung erreichte Minimum etwa eben so tief, wie bei der ersten Stromschließung. Durch Oeffnen des Stromkreises und Erschütterung des Platins beseitigt man ziemlich vollständig die Wirkungen, welche der Strom im Element (am Platin) hervorbrachte. Besser gelingt dies jedoch durch Glühen des Platins.

5) Die E. K. des ungeschlossenen Elements wächst nur unbedeutend mit steigender Temperatur der Salpetersäure. Dagegen äußert eine geringe Temperatursteigerung einen starken Einfluß auf den Verlauf der E. K. des geschlossenen Elements: Die Periode der Abnahme zieht sich stark zusammen. Sie verschwand in einem Falle schon bei einer Temperatur von einigen 40° C. vollständig; die E. K. war bei derselben von Anfang an constant, während sie noch bei 20° C. ein Minimum passirte, welches weniger als die Hälfte der maximalen E. K. betrug.

6) Während die E. K. die Periode der Abnahme durchläuft, bedeckt sich das Platin mit Gas. Dasselbe ist während

des Minimalwerths der E. K. in größter Menge vorhanden und verschwindet während der Periode der Zunahme. Bei hinreichend großer Stromdichte erscheint das Gas während der Periode der Abnahme der E. K. in so bedeutender Menge, daß es vom Platin aufsteigt. Wählt man die Stromdichte noch etwas größer, so dauert die Gasentwicklung so lange, als der Strom geschlossen ist. Entsprechend fällt dann auch die Periode der Zunahme aus, die E. K. besitzt andauernd einen sehr kleinen Werth. Durch *continuïrliche* Verminderung des Schließungswiderstands wird es möglich, auch bei großen Stromdichten noch die E. K. auf einem hohen Werth zu erhalten und die Entwicklung von Gas zu unterdrücken. Sobald aber das Platin etwas erschüttert wird, sinkt die E. K. auf einen sehr kleinen Werth, und es tritt zugleich Gasentwicklung ein.

7) Die Beobachtungen, welche Schönbein *) schon im Jahre 1839 über die Gasentbindung am Platin gemacht hat, wenn es als negative Elektrode einer Volta'schen Säule in Salpetersäure steht, finden durch die vorliegenden Untersuchungen ihre Bestätigung und lassen sich durch dieselben unter einheitliche Gesichtspunkte bringen.

III. Gaskohle in Bunsen'scher Chromsäurelösung.

Die Combination zeigt keine der beim Platin gefundenen eigenthümlichen Erscheinungen: die E. K. nimmt, sobald das Element geschlossen wird, ab und nähert sich einem Grenzwerthe, welcher mit abnehmendem Schließungswiderstand ebenfalls abnimmt.

Dasselbe gilt von der Combination:

IV. Gaskohle in Salpetersäure.

V. Gold in Bunsen'scher Chromsäure

verhält sich wie Kohle in Chromsäure oder Salpetersäure. Dagegen zeigt

*) Schönbein, Pogg. Ann. XLVII, S. 563 (1839)

VI. Gold in Salpetersäure

dieselben Erscheinungen, wie Platin in Salpetersäure.

VII. Palladium in Bunsen'scher Chromsäure.

Das Palladium wurde zum Versuche vorbereitet durch längere elektrolytische Entwicklung von Sauerstoff. Die Oxydschicht wurde durch Salzsäure entfernt.

1) Die E. K. des ungeschlossenen Elements ist im Verhältniß 1 : 1,036 kleiner, als diejenige eines gleichen Elements, welches statt des Palladiums Platin enthält.

2) Wenn das Element geschlossen wird, ändert sich die E. K. im Sinne einer kleinen Abnahme und convergirt gegen einen Werth, welcher mit zunehmender Stromdichte abnimmt. Palladium zeigt also nicht die dem Platin eigenthümlichen Erscheinungen. In Folge dessen ist die E. K. eines *geschlossenen* Palladium-Elements immer größer als die des *geschlossenen* Platin-Elements.

VIII. Palladium in Salpetersäure

verhält sich dagegen im Allgemeinen ganz wie Platin in Salpetersäure. Das Auftreten und Wiederverschwinden von Gas am Palladium während der Periode der Ab- und Zunahme der E. K. ist nicht zu beobachten. Freies Gas erscheint erst bei solchen Stromdichten, bei welchen die Periode der Zunahme der E. K. ganz ausfällt. Das Verhältniß der E. K. des ungeschlossenen Palladium-Elements zu der des Platin-Elements ist dem für Bunsen'sche Chromsäure angegebenen etwa gleich, es ändert sich etwas mit der Concentration der Salpetersäure.

IX. Palladium in reiner Chromsäure.

Die Lösung enthielt 1 gr wasserfreie Chromsäure auf 5 gr Wasser.

Die E. K. der ungeschlossenen Combination war im Verhältniß 1 : 1,023 kleiner als die der Combination Palladium-Bunsen'sche Chromsäure. Wie diese, verhielt sich auch die

E. K., wenn das Element geschlossen wurde, und ihre Größe bei verschiedener Stromdichtigkeit wich eben nicht von den bei der Combination VII beobachteten Werthen ab.

X. Platin in reiner Chromsäure.

Die E. K. des ungeschlossenen Elements war kleiner als die der Combination I, nämlich in demselben Verhältniß 1 : 1,023, welches sich für Palladium in Bunsen'scher und in reiner Chromsäurelösung ergeben hatte.

Wurde das Element geschlossen, so nahm die E. K. stark ab, indem sie sich einem kleinsten Werthe annäherte, dessen Größe im umgekehrten Verhältniß zur Stromdichte stand. Eine Zunahme der E. K., wie bei der Bunsen'schen Lösung, trat nicht ein. Der nach längerer Zeit sich ergebende Endwerth der E. K. stand zu dem bei der Bunsen'schen Lösung beobachteten etwa in dem Verhältniß 10 : 14.

Sobald man dagegen der reinen Chromsäure etwas Schwefelsäure zusetzt, verhält sich die Lösung wie die Bunsen'sche : Es nimmt die E. K. bei Schließung des Elements bis zu einem Minimum ab und darauf wieder zu. Der nach längerer Schließung erreichte Endwerth steht dem unter gleichen Bedingungen mit der Bunsen'schen Lösung erhaltenen nahe.

Die vorstehend beschriebenen Erscheinungen, so mannigfaltig und verwickelt sie auch sind, weisen doch deutlich genug den Weg, auf welchem man zu einer einheitlichen Erklärung derselben gelangen wird : denn offenbar ist die Eigenschaft mancher Körper, den Wasserstoff in größerer oder kleinerer Menge auf ihrer Oberfläche zu verdichten und in ihr Inneres eindringen zu lassen, als eine hervorragende Ursache derselben zu betrachten.

Ohne an diesem Orte auf die Erklärung obiger Erscheinungen näher einzugehen, erlaube ich mir nur noch die Resultate einiger weiterer Versuche mitzutheilen, welche zu dem Zweck angestellt wurden, über die Eigenschaft der Wasser-

stoff-Condensation und -Absorption bei Platin und Palladium und ihren Einfluß auf die beschriebene Klasse von Erscheinungen genaueren Aufschluß zu erhalten.

1) Die E. K. der *ungeschlossenen* Combination Zinkverd. Schwefelsäure-Palladium (rein von Wasserstoff und von Oxyd) ist 1,41 Dan., wenn nach früheren Versuchen von mir *) die der gleichen Combination mit Platin an Stelle des Palladiums zu 1,51 Dan. angenommen ward.

2) Schließt man die beiden Combinationen durch Widerstände, welche von ∞ bis 0 gehen, so nimmt die E. K. des Platinelements zuerst rascher mit abnehmendem Widerstande ab, als die des Palladiumelements, so daß die E. K. des Palladiumelements die des Platinelements überwiegt. Später aber, bei kleineren Widerständen, findet das Umgekehrte statt, die E. K. des Platinelements überwiegt wieder die des Palladiumelements und bei $W = 0$ ist das Verhältniß Platin : Palladium = 1,14, während es bei $W = \infty$: 1,07 war.

3) Entwickelt man während mehrerer Stunden am *Platin* Wasserstoff und combinirt dasselbe darauf mit Zink in wasserstofffreier Schwefelsäure, so wird die E. K. der *geöffneten* Combination bei möglichst beschleunigter Beobachtung zu 1,28 Dan. gefunden. Dieselbe wächst langsam an. Bringt man das Platin aber in Schwefelsäure, die mit Wasserstoff gesättigt ist, so ist die E. K. nur 0,71 Dan. und constant. Denselben Werth nimmt aber auch die E. K. und zwar augenblicklich an, wenn das Platin vor dem Einsetzen in die wasserstoffhaltige Schwefelsäure vollkommen rein war. Wird es im letzteren Falle aus dieser wieder in reine Schwefelsäure gebracht, so ist die E. K. ebenfalls fast augenblicklich wieder auf dem Maximum **).

*) Fromme, 20. Ber. d. oberhess. Ges., S. 27 (1881), — Wied. Ann. XII, S. 403 (1881).

***) Bei früheren Versuchen dieser Art (a. a. O.) hatte ich gefunden, daß durch Eintauchen des Platins in wasserstoffhaltige Schwefelsäure die E. K. in reiner Schwefelsäure *größer* wird. Eine ähnliche Beobach-

4) Entwickelt man am Palladium nur sehr kurze Zeit Wasserstoff und combinirt dasselbe darauf mit Zink in reiner Schwefelsäure, so ist die E. K. der geöffneten Combination 0,75 Dan. Den gleichen Werth erhält man aber auch, wenn die Schwefelsäure überdies noch mit Wasserstoff gesättigt war. Nur bleibt die E. K. dann auf diesem Werthe constant, während sie bei reiner Schwefelsäure sehr langsam zunimmt. Bringt man *reines* Palladium in wasserstoffhaltige Schwefelsäure, so nimmt die E. K. nur sehr langsam ab und erreicht auch nach längerer Zeit noch nicht den Minimalwerth von 0,75 Dan. Taucht man es dann wieder in reine Säure, so nimmt in derselben die E. K. nur sehr allmählich wieder zu.

5) Mit Wasserstoff beladenes Platin giebt in der Bunsen'schen Chromsäure eine etwas kleinere E. K. als reines Platin, wenn das Element nicht geschlossen ist. Der Unterschied beträgt etwa 5% und verschwindet wohl erst nach längerer Zeit. Vergleicht man dagegen die E. K. bei geschlossenem Element, so unterscheidet sich das Verhalten des reinen Platins bedeutend von dem des mit Wasserstoff beladenen: Im letzteren Falle erreicht die E. K. bei Weitem nicht ein so tiefes Minimum und steigt nach Ueberschreitung desselben zu einem höheren Maximum an. Beispielsweise war

$$\frac{\text{Minim. HPt}}{\text{Minim. Rein. Pt}} = 1,37. \quad \frac{\text{Maxim. HPt}}{\text{Maxim. Rein. Pt}} = 1,17.$$

Diese Zahlen werden mit zunehmender Dauer der Wasserstoffentwicklung am Platin größer. Schließt man das mit reinem Platin zusammengestellte Element zuerst kurze Zeit mit einem kleinen Widerstand (Null) und dann erst mit einem größeren, so erreicht die E. K. ein Maximum etwa von der Höhe, wie es bei wasserstoffbeladenem Platin und sofortiger Schließung mit dem größeren Widerstand erreicht wurde.

tung ist kürzlich von Streintz gemacht worden. Ich gehe auf diese Erscheinung hier nicht weiter ein.

6) Auf die E. K. des Platins in Salpetersäure war Wasserstoffbeladung desselben kaum von Einfluß, so lange das Element geöffnet war. Dagegen konnte bei Schließung des Elements constatirt werden, daß die E. K. etwas rascher den früher beschriebenen Kreis von Veränderungen durchlief, wenn am Platin vorher Wasserstoff entwickelt worden war.

7) Beladet man das Palladium mit Wasserstoff und bringt es dann in die Bunsen'sche Chromsäure, so zeigt es, mag das Element geöffnet oder geschlossen sein, eine kleine E. K., die nur langsam zunimmt und nach langer Zeit noch merklich von der E. K. des reinen Palladiums abweicht. Wird es, nachdem es eine gewisse Zeit in Chromsäure gestanden, in Schwefelsäure gebracht, so sinkt seine E. K. bald wieder auf einen kleinen Werth, der dem Minimum (vergl. 4) mehr oder weniger nahe liegt.

8) Bringt man mit Wasserstoff beladenes Palladium in concentrirte Salpetersäure, so beobachtet man augenblicklich die E. K. des reinen Palladiums, bringt man es in nicht zu verdünnte (30procentige) Salpetersäure, so steigt die zuerst kleine (etwa 0,75 Dan. betragende) E. K. bis nahe zu dem Maximalwerth an, den man mit reinem Palladium erhält. Taucht man mit Wasserstoff beladenes Palladium zuerst kurze Zeit in concentrirte, dann in sehr verdünnte Salpetersäure (oder in verd. Schwefelsäure), so nimmt in letzterer die zuerst hohe E. K. ab. Die Größe der Abnahme variirt in umgekehrtem Verhältniß mit der Zeitdauer des Eintauchens in die concentrirte Säure.

Von gleicher Wirkung wie das Eintauchen in concentrirte Salpetersäure ist Erwärmung des Drahts oder eine kurzdauernde Sauerstoffentwicklung an demselben.

Zum Schluß dieser Mittheilung möchte ich noch auf einen Gegenstand hinweisen, welcher vor längeren Jahren von Geuther *) und besonders von Warburg **) untersucht wurde, nämlich die Elektrolyse der Schwefelsäure.

*) Geuther, Ann. Chem. u. Pharm. CIX, S. 129 (1859).

**) Warburg, Pogg. Ann. CXXXV, S. 114 (1868).

Bei derselben tritt unter geeigneten Bedingungen statt des Wasserstoffs Schwefel auf, und diese Ersetzung findet um so leichter statt, 1) je concentrirter die Säure, 2) je höher ihre Temperatur und 3) je geringer die Stromdichte ist.

Ich habe diese Resultate bei einigen Versuchen ebenfalls erhalten, auch eine Angabe Geuther's bestätigt gefunden, wonach zu Anfang der Stromschliessung immer zuerst Wasserstoff auftritt, welcher erst später dem Schwefel weicht. Nehmen wir dazu noch das Resultat Warburg's — welches ich ebenfalls bestätigt fand — dafs, sobald bei einer gewissen Temperatur Schwefel sich ausgeschieden hatte, derselbe sich später auch noch bei einer niedrigeren Temperatur ausschied, bei welcher vorher nur Wasserstoff aufgetreten war, so scheint die Analogie zwischen der Elektrolyse der Schwefelsäure und der der Salpetersäure eine vollkommene.

Die bei der Elektrolyse der Salpetersäure erhaltenen Resultate fordern jedenfalls dazu auf, auch bei Combinationen mit Schwefelsäure hoher Concentration Messungen der elektromotorischen Kraft vorzunehmen.

Giefsen, den 3. December 1881.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde](#)

Jahr/Year: 1882

Band/Volume: [21](#)

Autor(en)/Author(s): Fromme Carl

Artikel/Article: [Elektrische Untersuchungen. 1-14](#)