Elektrochemie.

Ueber die Wirkung der Voltaischen Elektricität auf Alkohol, Aether und wässerige Auflösungen,

VON

ARTHUR CONNELL.

(Aus the Transactions of the royal society of
Edinburgh Vol. XIII.)

Ich wurde zu diesen Untersuchungen durch die Bemerkung veranlasst, dass, wenn ich kleine Quantitäten gewisser Substanzen in Alkohol auflöste und die Voltaische Elektricität mit mässiger Kraft auf die Auflösungen wirken liess, deutliche Wirkungen von Zersetzung durch die Entwicklung elastischer Flüssigkeit am negativen Pole hervortraten. Die Erforschung der Natur der hervorgebrachten Veränderungen führte mich zu einer weitem Untersuchung über die Wirkung der Voltaischen Elektricität auf verschiedene Auflösungen in Alkohol, und auch über die Wirkung stärkerer galvanischer Batterien auf reinen Alkohol und Aether. Endlich wurde ich dadurch in ein Feld von Untersuchungen geführt, das ich nicht von selbst betreten haben würde, nämlich die Zersetzung wässriger Auflösungen, vermittelst der Voltaischen Elektricität, über die kürzlich ein ausgezeichnete Gelehrter mit so viel Erfolg Untersuchungen angestellt hat. Ich will in dieser Abhandlung die Versuche beschreiben, die ich über diese verschiedenen Gegenstände angestellt habe, und die Resultate und Ansichten, auf die ich dadurch gekommen bin. Ich werde mit der Wirkung der Voltaischen Elektricität auf Alkohol und Aether beginnen, und da ich im Stande zu sein hoffe, einige Folgerungen, in Bezug auf die verschiedenen Theorien, die man in neuerer Zeit über die Zusammensetzung dieser Flüssigkeiten

168 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

aufgestellt hat, abzuleiten, so muss ich bei Beschreibung der darüber angestellten Versuche in das kleinste Detail eingehen. Denn nur durch eine sehr sorgfältige Betrachtung der aus den Versuchen hervorgehenden Resultate kann man zu einem Urtheile über die Gültigkeit der Schlüsse gelangen.

I. Wirkung der Voltaischen Elektricität auf Alkohol.

Ich fand, dass, wenn die Voltaische Säule auf Alkohol von 0,83 spec. Gew., worin $\frac{1}{500}$ reines ätzendes Kali aufgelöst war, wirkte, wobei die Pole aus Platinblech bestanden und einander in einem offenen Gefässe nahe gebracht worden waren, sich am negativen Pole Gas entwickelte, während am positiven ganz und gar keines sich zeigte. Ein mässiger Voltaischer Strom, wie der einer kleinen Batterie von fünfzig Paaren zweizölliger Platten, war völlig hinreichend diese Wirkung hervorzubringen. Dieser Versuch erinnerte mich so gleich an eine von Dr. Ritchie*) vor ein oder zwei Jahren aufgestellte Behauptung, dass, wenn auf Alkohol, worin keine Substanz aufgelöst ist, mittelst einer starken galvanischen Batterie gewirkt würde, sich am negativen Pole Gas entwickle, während sich keins am positiven zeige und dass das auf diese Weise entwickelte Gas ölbildendes sei; woraus Dr. Ritchie schloss, dass der Alkohol in ölbildendes Gas und Wasser zersetzt worden sei. Da nun zwischen den beiden Beobachtungen augenscheinlich eine grosse Analogie Statt fand, so kam ich dadurch von selbst auf die Vermuthung, dass das bei meinem Versuche am negativen Pole entwickelte Gas ölbildendes sei. Aber eine Untersuchung desselben überzeugte mich bald, dass diess nicht der Fall war. Das Gas wurde ganz einfach dadurch gesammelt, dass das negative Blech unter eine mit Alkohol, worin ungefähr $\frac{1}{400}$ Kali aufgelöst war, gefüllte Röhre gebracht wurde, die in eine dieselbe Flüssigkeit enthaltende Abdampfschale gestellt war. Der dabei angewendete elektrische Strom wurde zuweilen durch fünfzig Paar zweizölliger und in anderen Fällen durch siebenzig Paar vierzölliger Platten entwickelt. Es entwickelte sich kein Gas am positiven Pole. Ein wenig am negativen Pole entwickeltes Gas wurde mit dreimal soviel Chlor gemischt und die Mischung in einem dunklen Zimmer über Wasser gelassen. Binnen einigen Stunden war das ganze dazu verwendete Chlor

absorbirt, ohne dass sich die geringste Spur von Bildung einer öligen Substanz zeigte; und in vierundzwanzig Stunden kam keine weitere Absorption vor. Das zurückbleibende Gas war entzündlich. Kurz das Chlor hatte das ursprüngliche Gas nicht verändert, und es war daher kein ölbildendes. Ich untersuchte darauf dasselbe auf die gewöhnliche Weise, mittelst des Voltaschen Eudiometers, und überzeugte mich nach wiederholten Versuchen, dass es aus veränderlichen Mengen von Wasserstoff und atmosphärischer Luft, oder vielmehr aus den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft in auch etwas veränderlichen relativen Quantitäten bestehe. Aus diesem Resultate zog ich den Schluss, dass das am negativen Pole unter dem angemessenen galvanischen Einflusse gebildete Gas reines Wasserstoffgas sei, und dass der Sauerstoff und Stickstoff blos von Alkohol in Auflösung gehalten wurde und mit dem Wasserstoffgas auf die Weise frei geworden war, wie es bekanntlich der Fall ist, wenn ein Gas durch eine Flüssigkeit geht, in der eine andre elastische Flüssigkeit aufgelöst ist.

Als daher der Versuch ohne Zutritt atmosphärischer Luft in einer verschlossenen Röhre, wie Fig. 1., angestellt wurde, so war das Verhältniss der mit dem Wasserstoffgas gemischten atmosphärischen Luft sehr vermindert; und wenn ich die Voltasche Elektricität blos auf anderthalb Drachmen der in einer kleinen Röhre, Fig. 2., eingeschlossenen Flüssigkeit wirken liess, und die Flüssigkeit, ehe die galvanische Wirkung begann, um die gemeine Luft davon abzusondern, in den luftleeren Raum einer Luftpumpe setzte: so erhielt ich ein Gas, das nach seiner Vermischung mit halb so viel Sauerstoff und nach seiner Entzündung durch den elektrischen Funken, nach der Explosion keinen merklichen Rückstand übrig liess, und daher reines Wasserstoffgas war. Legte ich die Bleche auf die Art, wie es bei diesem letzten Versuche geschehen war, mit ihren Seiten neben einander, so vermehrte sich die Menge des frei gewordenen Gases beträchtlich.

Als ich Alkohol von 0,7928 specifischem Gewichte bei 66° F. gebrauchte, erhielt ich gerade dasselbe Resultat, das sich mit Alkohol von 0,830 specifischem Gewichte ergeben hatte. Anderthalb Drachmen Alkohol von 0,7928 spec. Gewicht worin von

170 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

$\frac{1}{200}$ bis $\frac{1}{250}$ Kali aufgelöst waren, gaben, wenn auf sie in der Röhre Fig. 2. von siebenzig Paar vierzölliger Platten, mit Polen von Platinblech, welche mit ihren Seiten nicht weit von einander gelegt waren, gewirkt wurde, in weniger als einer Viertelstunde am negativen Pole einen Cubiczoll Gas und $2\frac{1}{2}$ Cubiczoll in $2\frac{1}{4}$ Stunde. Die Wirkung war so stark, dass obgleich der untere Theil der Röhre in kaltes Wasser gehalten wurde, doch die Flüssigkeit in kurzer Zeit kochte. Auch nahm die Flüssigkeit bald nach dem Anfange der Wirkung eine röthliche Farbe an, und es sammelte sich allmählig auf dem Boden der Röhre eine weissliche Substanz, von der es sich ergab, dass es kohlenaures Kali war. Das Gas war reines Wasserstoffgas. Die Röthung der Auflösung rührte von der Bildung einer harzigen Substanz her, die man erhält, wenn die Flüssigkeit nachher mit ein wenig Wasser gemischt und durch Verdunstung concentrirt wird.

Gleich anfangs ergab sich bei diesen Untersuchungen aus mehreren Umständen, dass die wahre Natur dieser Wirkung in der Zersetzung des in dem Alkohol enthaltenen Wassers bestehe, welches offenbar einen Bildungstheil desselben ausmache, wenn auf absoluten Alkohol gewirkt werde; da sich das Wasserstoffgas am negativen Pole entwickelte, und sich kein Sauerstoffgas zeigte, weil es auf secundäre Wirkungen verwendet wurde. Ich fand, dass man auf verschiedenerelei Weise auch am positiven Pole Gas sich entwickeln lassen könnte. Lässt man auf sehr verdünnten Alkohol, wie z. B. mit eben so viel oder etwas mehr Wasser verdünnten, wirken, so bemerkt man am positiven Pole eine sehr schwache Gasentwicklung, die aber in Vergleich mit der am negativen Pole ganz unbedeutend ist. Ist der Alkohol stärker, etwa 0,835 oder 0,840 und das Verhältniss des Kali etwas grösser, wie z. B. wenn ungefähr $\frac{1}{100}$ Kali aufgelöst wird, alsdann erfolgt am positiven Pole ein geringes Aufbrausen; und im Allgemeinen zeigt sich eine grössere Neigung zur Gasentwicklung, wenn Platindräthe als wenn Platinbleche als Pole gebraucht werden. Auch äussert die Beschaffenheit des die Auflösung enthaltenden Gefässes einen sonderbaren Einfluss auf das Resultat. Lässt man nämlich auf Alkohol von 0,830 specifischem Gewicht, worin $\frac{1}{500}$ Kali aufgelöst ist, und das sich in einem Gefässe von Glas oder Por-

cellan befindet, durch Pole aus Platinblechen wirken, so zeigt sich, wie gewöhnlich, das Aufbrausen am negativen Pole und keins am positiven. Geschieht aber der Versuch in einem Plattingefässe, so steigt auch am positiven Pole ein schwacher Strom von Blasen auf, der aber, in Vergleich mit dem am negativen Pole aufsteigenden, ganz unbedeutend ist. Dieselbe Wirkung erfolgte bei den andern metallenen Gefässen, in denen ich den Versuch machte, nämlich bei silbernen, bleiern, eisernen und kupfernen. Eine ähnliche Erscheinung wurde unter gewissen andern, eben so sonderbaren Umständen, bemerkt. Wenn die Wirkung, bei Polen aus Platinblech, einige Minuten in einem Glas- oder Porcellangefässe gedauert hatte, die Wirkung der Säule dann durch Entfernung eines der Dräthe unterbrochen wurde, und die Pole nach Aufhörung der Gasentwicklung umgekehrt wurden, so dass der negative Pol positiv und der positive negativ geworden war; so stiegen alsdann eine oder zwei Minuten lang am positiven Pole Blasen auf, und am negativen Pole erfolgte das gewöhnliche Aufbrausen. Diess konnte man nach einer hinlänglichen Zwischenzeit, so oft als man wollte, wiederholen. Die einzige Erklärung, die ich von diesen sonderbaren Erscheinungen geben kann, ist, dass, wenn das negative Blech plötzlich positiv geworden ist, es immer noch einige Zeit Etwas von seiner vorigen negativen Beschaffenheit behält, und daher auf die negativ-elektrische Substanz eine Art von abstossender Wirkung gerade zu der Zeit äussert, wenn der elektrische Strom seinen Weg auf die positive Seite der Säule nimmt. Die Wirkung metallischer Gefässe ist schwerer zu erklären, da sowohl positiv - als negativ - elektrische Metalle die oben erwähnte Eigenheit besitzen; aber wahrscheinlich hängt sie von irgend einem besondern, auf die Bestandtheile des Alkohols ausgeübten elektrischen Einflusse ab, durch welchen dieselben zu einer Verbindung mit dem entstehenden Sauerstoffgas weniger geneigt werden.

Diese verschiedenen Modificationen der Phänomene haben indessen auf die constante Natur der Wirkung keinen Einfluss. Die Entwicklung des Wasserstoffgases am negativen Pole ist unveränderlich, und die Bestimmung des Sauerstoffgases für den positiven Pol ist es ebenfalls; die einzige Veränderung besteht darin, dass es entweder sichtbar ist oder nicht.

172 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

Ehe ich indessen diese Ansicht weiter zu entwickeln versuche, will ich die elektrische Wirkung auf Alkohol, worin kleine Quantitäten von andern Körpern als Kali aufgelöst sind, und auf reinen Alkohol angeben.

Ich bemerkte, dass ähnliche Quantitäten mehrerer anderer in Alkohol auflösbarer Substanzen analoge Wirkungen wie die des Kalis hervorbrachten. So, wenn kleine Quantitäten von Chlorcalcium, von salpetersaurem Kalk, von Jodkalium, von Borsäure, Arseniksäure und einigen andern Körpern in Alkohol aufgelöst wurden, entwickelte sich, wie bei Kali, Wasserstoffgas am negativen Pole, während keins am positiven Pole sich zeigte. In diesen Fällen aber war die Wirkung nicht so stark als bei Kali. So wurde von $1\frac{1}{3}$ Drachmen Alkohol, der ungefähr $\frac{1}{300}$ frisch geglühtes Chlorcalcium enthielt und worauf in der Röhre Fig. 2. von siebenzig Paar vierzölliger Platten gewirkt wurde, ungefähr ein Drittel Cubiczoll Gas in einer halben Stunde erhalten. Das negative Blech überzog sich alsdann mit Kalk und die Wirkung wurde beinahe ganz unterbrochen. Es erneuerte sich eben dasselbe nach Entfernung der Bedeckung von dem Bleche wieder, und noch ein Sechstel Cubiczoll Gas wurde in zwei bis drei Stunden erhalten. Ich werde nachher noch umständlicher die Natur der auf die aufgelösten Substanzen hervorgebrachten Veränderungen betrachten, wenn es sich zeigt, dass dieselben zersetzt werden.

Alkohol, worin ein wenig Jod aufgelöst war, zeigte an keinem von beiden Polen ein Aufbrausen, wenn mit fünfzig Paar zweizölliger Platten darauf gewirkt wurde, was bei den andern Substanzen völlig hinreichend war, um die Wirkung zu äussern.

Zunächst bemühte ich mich, eine Wirkung auf Alkohol, worin kein fremder Körper aufgelöst war, zu erhalten. Der stärkste galvanische Apparat, der mir zu Gebote stand, bestand aus 216 Paaren vierzölliger Platten, *) und diese Kraft fand ich für meinen Zweck zureichend. Den Alkohol, auf

*) Alle bei den in dieser Abhandlung umständlich beschriebenen Versuchen gebrauchten galvanischen Batterien waren auf die gewöhnliche Weise in Trügen von Mahagoniholz befestigt. Die dazu gebrauchte Füllung bestand aus zwei Theilen Schwefelsäure, einem Theile Salpetersäure und ungefähr 100 Theilen Wasser.

Connel, über elektrochemische Zersetzungen. 173

welchen gewirkt wurde, that ich in die Röhre Fig. 2., die $1\frac{1}{3}$ Drachme fasst. Die Platinblechpole waren ungefähr einen Zoll lang, dabei $\frac{1}{3}$ Zoll breit, und mit Gold an Platindräthe von etwa $\frac{1}{40}$ Zoll Durchmesser, welche durch den Kork gingen, gelöthet. Die gekrümmte Röhre diente zur Sammlung des Gases. Der Alkohol, auf den gewirkt wurde, hatte bei 66° F. 0,7928 specifi. Gewicht. *) Um eine gehörige Wirkung hervorzubringen, war es meistens nöthig, die Bleche bis auf $\frac{1}{20}$ oder $\frac{1}{30}$ Zoll einander zu nähern, obgleich zuweilen die Wirkung schon bei einer Entfernung von $\frac{1}{10}$ Zoll Statt fand. Gas fing zuweilen beinahe sogleich sich zu entwickeln an, und in andern Fällen nach ein oder zwei Minuten. Die Differenz, die sich sowohl in diesem Punkte, als auch in Hinsicht der erforderlichen Nähe der Bleche ergibt, hängt von der Wirkung der Batterie und der Vollkommenheit der verschiedenen metallischen Verbindungen ab.

Erhielt man mit den Blechen in einer Entfernung von $\frac{1}{10}$ Zoll eine Wirkung, so konnte man leicht bemerken, dass sich das Gas am negativen Pole entwickelte, und keins am positiven frei wurde. Die Wirkung war so stark, dass die Flüssigkeit bald zu kochen anfang, und diese Zunahme der Temperatur trägt wesentlich zu der darauf folgenden Zersetzung bei. Das Gas wurde zuweilen über Wasser, zuweilen über Quecksilber gesammelt, während der verflüchtigte Alkohol zugleich

*) Ich erhielt den Alkohol von diesem specifischen Gewichte nach Herrn Graham's Verfahren, indem Alkohol von 0,830 mit Kalk in luftleeren Raum gebracht wird. Ich konnte keinen von geringerem specifischen Gewichte erhalten. Das specifische Gewicht 0,7928 bei 66° F. scheint nach Meissner's Tabelle dem von 0,795 bei 60° F. und dem von 0,792 bei 65° F. oder 20° C. zu entsprechen. In England nimmt man gewöhnlich an, dass absoluter Alkohol ein specifisches Gewicht von 0,796 bei 60° F. hat; auf dem Continente aber wird das specifische Gewicht desselben zu 0,791 bei 20° C. angenommen. Meissner giebt diese letztere Zahl als das specifische Gewicht des absoluten Alkohols an und äussert zugleich dabei, dass der Alkohol von Korn, der in diesem Lande gebraucht wird, nicht unter 0,792 oder 0,793 gebracht werden kann. — Gmelin's Handbuch II. 276. Aller Wahrscheinlichkeit nach rührt die Differenz von einer geringen Quantität flüchtigen Oeles her, das in Korn- und Kartoffelspiritus enthalten ist.

174 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

mit überging und sich verdichtete. Nur eine geringe Quantität permanenten Gases wurde frei, denn in etwa einer Stunde wurden von 0,2 bis 0,3 Cubiczoll gesammelt. In Betreff der Quantität gab es dabei eine Grenze, die sowohl durch das Kochen des Alkohols, der die Bleche zum Theil unbedeckt liess, als durch die verminderte Wirkung der Batterie bestimmt wurde.

Das am negativen Pole auf diese Weise gesammelte Gas wurde sowohl mittelst Chlors als auch des Voltaschen Eudiometers untersucht, und nach wiederholten Versuchen als Wasserstoffgas befunden. Gewöhnlich war mit demselben etwa $\frac{1}{9}$ gemeiner Luft oder ihrer Bestandtheile gemischt, die wie im erstern Falle von der Flüssigkeit und zum Theil auch vielleicht von dem Wasser herrührten, über welchem dasselbe gesammelt wurde.

Der Alkohol, auf den gewirkt wurde, bekam einen besondern ätherischen Geruch. Ich konnte aber nicht finden, dass noch irgend eine Veränderung in demselben hervorgebracht wurde, als die Beimischung einer kleinen Menge von einer gelben harzigen Substanz, die man durch Vermischung derselben mit ein wenig Wasser und durch Verdampfen bis beinahe zur Trockenheit bemerkte.

Obgleich eine Batterie von beträchtlicher Kraft erfordert wird, wenn man das aus dem reinen Alkohol sich entwickelnde Gas sammeln will, so kann man doch die Wirkung immer noch bei geringen Kräften bemerken. So, wenn auf Alkohol von 0,7928 specifischem Gewicht von zweiundsiebenzig Paaren vierzölliger Platten in der Röhre Fig. 2. auf die Art gewirkt wurde, dass die Bleche in einer Entfernung von $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{30}$ Zoll einander parallel waren, so stieg in ein oder zwei Minuten Gas auf; die Quantität war aber viel geringer als bei der grössern Kraft und die Flüssigkeit wurde blos mässig warm und kam niemals zum Sieden. Sogar bei funfzig Paaren zweizölliger Platten, wenn die Bleche so weit wie oben von einander entfernt waren, konnte man mit einem Linsenglase, nach der Wirkung, eine oder zwei Minuten lang zuweilen einen kleinen Strom von Blasen bemerken. Waren die Bleche $\frac{1}{10}$ Zoll von einander entfernt, so zeigte Alkohol von 0,830 specifischem Gewicht, wenn er kalt war, bei dieser Kraft keine Wirkung, wurde er

Connel, über elektrochemische Zersetzungen. 175

aber bis zum Sieden erhitzt, so zeigte sich dann am negativen Pole ein geringes Aufbrausen.

Indessen ist es hierbei wesentlich, dass die Bleche einander parallel gestellt werden, wie es bei diesen Versuchen beschrieben worden ist. Wurden sie einander bloß in horizontaler Richtung in einem offenen Gefäße genähert, so bemerkte ich sogar bei der Kraft von 216 Paaren keine Wirkung auf reinen Alkohol.

Es ist jetzt Zeit, auf die Natur der Veränderungen zurückzukommen, die, meiner Meinung nach, während dieser Wirkung Statt finden; und ich werde mich um so eifriger bemühen, die Ansicht völlig zu begründen, die ich von der Natur der Wirkung aufgefasst habe, weil dadurch offenbar die innere Beschaffenheit des Alkohols aufgeklärt wird. Die wesentliche Wirkung scheint, wie bereits gesagt worden ist, in der durch die directe Wirkung des Voltaischen Stromes bewirkten Zersetzung des in dem Alkohol enthaltenen Wassers, das offenbar als Bestandtheil in denselben eingeht, wenn auf absoluten Alkohol gewirkt wird, zu bestehn, indem das Wasserstoffgas am negativen Pole frei wird, und der Sauerstoff, um gewisse secundäre Wirkungen in der Flüssigkeit hervorzubringen, verwendet wird, und sich daher an seiner gehörigen Stelle nicht zeigt. Um den Weg zum Verständniss dieser Ansicht zu bahnen, muss ich an die starke Verwandtschaft erinnern, welche Alkohol oder seine Bestandtheile zu Sauerstoff haben, so wie an die verschiedenen Umstände sowohl, unter denen bekanntlich eine Oxydation des Alkohols erfolgt, als an die Verschiedenheit der Producte, je nach der Wirksamkeit der Umstände, die auf die Oxydation einwirken. Das bekannteste Beispiel ist das bei der Essigbildung, mag sie nun unter den gewöhnlichen Umständen Statt finden, oder durch Platinstaub beschleunigt werden, wie in Döbereiner's Processen, wobei die Wirkung eine Absorption von Sauerstoff und darauf folgende Bildung von Wasser und Essigsäure ist, durch Oxydation der Bestandtheile des Alkohols. Ein andres Beispiel bietet die Wirkung des im Entstehungsmomente begriffenen Sauerstoffs dar, der von Manganoxyd und Schwefelsäure entwickelt wird. In diesem Falle ist die Oxydation kräftiger, und es entsteht eine höher oxygenirte Säure, die Ameisensäure, gleichzeitig mit der Essigsäure. Ein drit-

176 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

tes Beispiel hatte ich Gelegenheit vor ein oder zwei Jahren*) nachzuweisen, bei welchem die prädisponirende Verwandtschaft des Kalis zureichend war, die Absorption von Sauerstoff aus der Atmosphäre mittelst Auflösungen von Kali in Alkohol, und eine Oxydation herbeizuführen, die stark genug war, um die Bildung von Ameisensäure sowohl, als Essigsäure und etwas harziger Substanz zu veranlassen. Durch die Wirkung glühenden Platins werden auch beim Zutritte von Luft Aether und Alkohol oxydirt, und es entsteht eine Flüssigkeit, welche Lampensäure genannt worden ist, und die nebst Essigsäure, wie ich Gelegenheit hatte zu zeigen, Ameisensäure enthält, von welcher ihre reducirenden Eigenschaften herrühren.***)

Nun habe ich bei der Wirkung Voltaischer Elektricität auf absoluten Alkohol, worin $\frac{1}{250}$ Theil Kali aufgelöst war, gesagt, dass Wasserstoff am negativen Pole entwickelt wird und dass eine gelbe harzige Substanz entsteht und ein Niederschlagen von kohlsaurem Kali erfolgt.***) Diese Veränderungen scheinen von derselben Beschaffenheit zu sein, wie die, welche bei der freiwilligen Absorption von Sauerstoff mittelst einer starken Auflösung von Kali in Alkohol entsteht, und der Unterschied besteht nur darin, dass im letztern Falle der Sauerstoff von Aussen her kommt und dass die Producte der Oxydation, ausser der harzigen Substanz, Essig- und Ameisensäure sind; während im erstern Falle der Sauerstoff von der Flüssigkeit selbst herkommt, durch die unter der elektrischen Wirkung erfolgte Zersetzung des Wassers, und die Producte der Oxydation sind die harzige Substanz, Kohlensäure und wahrscheinlich Wasser. Kurz die letztere ist eine noch stärkere Oxydation, als die erstere, denn Kohlensäure ist ein höher oxydirter Körper als Essigsäure und Ameisensäure, und wenn Alkohol oder Aether bis auf den allerhöchsten Grad oxydirt würden, so würden die Producte Kohlensäure und Wasser sein. Die oxydirende Kraft ist hier nicht allein die prädisponirende

*) New Edinb. Jour. April 1833. vol. XXVIII. S. 231.

**) New Edinb. Philos. Journ. April 1833. vol. XXVIII. S. 231.

***) Eine so schwache Auflösung leidet, sogar beim Zutritt von Luft, in derselben Zeit keine von selbst erfolgende Veränderung.

Verwandtschaft des Kalis, sondern das Vorhandensein von sich entwickelndem Sauerstoffe, der von der Zersetzung des Wassers herrührt, und die Wirkung dieser Ursachen wird durch die starke Erhöhung der bei der Wirkung Statt findenden Temperatur sehr befördert.

Ich bin demnach nicht im Stande gewesen, mich darüber in Gewissheit zu setzen, ob Kohlensäure in den andern erwähnten Fällen ein Product elektrischer Wirkung ist, wo keine so kräftige prädisponirende Verwandtschaft im Spiele ist, als wenn Kali gegenwärtig ist. Ich untersuchte das aus reinem Alkohol unter kräftiger galvanischer Wirkung frei gewordene und über Quecksilber gesammelte Gas, ohne Kohlensäure darin zu finden. Das einzige secundäre Product, das ich in diesem Falle bemerkte, war eine geringe Quantität harziger Substanz.

Uebrigens ist es nicht immer leicht, die Bildung von Kohlensäure zu bemerken, sogar wenn Kali dabei ist, wenn die galvanische Wirkung weniger stark ist, wie diess Statt findet, wenn die Seiten der Bleche nicht neben einander gestellt werden oder wenn man eine geringere Kraft gebraucht. So z. B. wenn man auf Alkohol von 0,802 specifischem Gewicht, worin $\frac{1}{250}$ Kali aufgelöst war, mittelst 36 Paaren vierzölliger Platten in der Röhre Fig. 3. gewirkt wurde, so erhielt ich erst nach einer vierstündigen Wirkung Spuren von kohlensaurem Kali, und die Flüssigkeit bekam von einer sich bildenden harzigen Substanz eine blassgelbe Farbe. Bei so kräftiger Wirkung, wie die vorher erwähnte, erkennt man die wahre Natur der Wirkung am besten. Ich erwähnte vorher die zufällige Entwicklung von Gas am positiven Pole, entweder wenn auf sehr verdünnten Alkohol gewirkt wurde, oder unter besondern Umständen, wenn Alkohol von grösserer Stärke dabei gebraucht wurde. Ich nahm an, dass dieses Gas Sauerstoffgas sei, wegen des Umstandes, dass sich dasselbe am leichtesten zeigt, wenn der Alkohol am schwächsten ist, und wegen der ganzen Beschaffenheit der Erscheinungen, die zu dem Schlusse führten, dass Wasser der unmittelbare Gegenstand der Voltaschen Zersetzung sei. Meine Versuche, dieses Gas zu sammeln, misslangen alle. Obgleich ein wenig Gas, wie bereits gesagt ist, sich am positiven Pole in einem Platingefässe entwickelte, so wurde doch, als ich versuchte, dasselbe in einer Röhre hin-

178 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

aufsteigen zu lassen, der sehr feine Strom nach und nach von der Flüssigkeit absorbirt und nichts gesammelt. Ich hoffte glücklicher zu sein, wenn ich auf Alkohol von mässiger Stärke wirken liess, worin Kali in noch grösserm Verhältnisse aufgelöst war. Auf Alkohol von 0,838 specifischem Gewicht bei 60° F., worin $\frac{1}{100}$ Kali aufgelöst war, wurde in der Röhre Fig. 4. gewirkt, vermittelst einer Säule, deren Pole aus Platindrath bestanden, und es wurde der Drath A positiv gemacht von einer Kraft, die, bei einem Versuche, von fünfzig Paaren, und, bei einem andern, von 100 Paar zweizölliger Platten hervorgebracht wurde. Das vom positiven Drathe aufsteigende Gas bestand zum Theil aus einem sehr feinen Gasstrome, der von dem obern Theile des Drathes kam und zum Theil aus noch grössern Blasen, die am untersten Theile des Drathes entstanden, und indem sie beim Aufsteigen sich vereinigten, an Grösse ein wenig zunahmen. Der feine Strom erreichte niemals den obersten Theil der Röhre, sondern er wurde nach und nach von der Flüssigkeit absorbirt. Die grössern Blasen wurden allmählig gesammelt; ob aber gleich mit der Wirkung über eine Stunde fortgefahren wurde, so war doch die Menge beständigen Gases, welche erhalten wurde, blos 0,01 Cubiczoll, und nach Untersuchung ergab es sich, dass es Stickstoffgas sei. Die Entstehung ist sehr einleuchtend. Die kleine Quantität am positiven Pole sich entwickelnden Sauerstoffs machte mit sich, wie gewöhnlich, etwas in der Flüssigkeit aufgelöst gehaltene gemeine Luft frei; und beim Aufsteigen und wahrscheinlich auch zum Theil wenn es hinaufgekommen war, wurde das Sauerstoffgas von der Flüssigkeit absorbirt und es blieb blos das Stickstoffgas zurück. Ich versuchte auch das positive Gas aus Auflösungen von Chlorcalcium und Borsäure in Alkohol von 0,838 specifischem Gewicht abzusondern, in der Meinung, dass solche Auflösungen eine nicht so kräftige, absorbirende Wirkung auf Sauerstoffgas äussern würden; aber es war in solchen Fällen die ganze Wirkung so vermindert, dass bei Chlorcalcium, das sich bei verschiedenen Versuchen auf $\frac{1}{50}$ und $\frac{1}{25}$ belief, blos ein sehr schwacher Strom sich vom positiven Drathe aus zeigte, und bei Borsäure, die sich auf $\frac{1}{50}$ belief, sich durchaus kein positives Gas entwickelte.

Indessen scheint mir aus allen bei den verschiedenen unständig beschriebenen Versuchen sich ergebenden Phänome-

nen hinreichend hervorzugehn, dass die Wirkung ihrem Wesen nach in Zersetzung von Wasser durch die unmittelbare elektrische Wirkung besteht und ich hatte mich vor dem Erscheinen von Herrn Faraday's Abhandlung, worin der Voltaische Apparat beschrieben wird, dem er den Namen Voltaischer Elektrometer gegeben hat, völlig davon überzeugt, dass diess die Natur der Wirkung war. Es fiel mir alsdann natürlich sogleich ein, dass dieser Apparat die Mittel darbot, die Ansicht, welche ich gefasst hatte, noch in ein helleres Licht zu setzen. Ehe ich ihn zu diesem Zwecke gebrauchte, fand ich für gut die Principien zu erforschen, worauf derselbe gegründet war, und den Grad von Vertrauen, den man auf seine Anzeige setzen könnte, und ich werde nachher Gelegenheit haben, diesen Gegenstand umständlicher zu erörtern. Unterdessen bemerke ich blos, dass ich mich völlig von der Richtigkeit der Ansicht des Herrn Faraday überzeugt habe, dass, wenn derselbe elektrische Strom durch zwei verschiedene wässrige Auflösungen geht und eine zersetzende Wirkung auf das Wasser dieser Auflösungen äussert, die Quantität dieser zersetzten Flüssigkeit bei jeder Auflösung genau dieselbe sein wird; und dass daher umgekehrt, wenn dieselbe Quantität Wasserstoffgas und Sauerstoffgas oder von der einen oder der andern dieser Gasarten sich aus zwei verschiedenen Flüssigkeiten beim Durchgange desselben elektrischen Stromes durch dieselben entwickelt, wir starke Gründe haben zu schliessen, dass in beiden Fällen Wasser der Gegenstand der Zersetzung ist.

Indem ich diese Principien auf den gegenwärtigen Fall anwendete, gebrauchte ich Röhren, in welche mittelst des Löthrohres Platindräthe geschmolzen waren, an deren Enden einen Zoll lange und $\frac{1}{3}$ Zoll breite Stücken von Platinblech mit Gold angelöthet waren. Zwei von diesen Röhren wurden mit dem zu untersuchenden Alkohol gefüllt und in eine kleine Abdampfschale umgestürzt, während zwei andere mit den wässrigen Flüssigkeiten gefüllt waren, mit welchen die alkoholische Flüssigkeit verglichen werden sollte, und ebenfalls in eine Schale umgestürzt wurden. Diese Röhren wurden alsdann wie bei Fig. 5. verbunden. Bei dieser Gelegenheit wurde auch die alkoholische Flüssigkeit in die Röhre A von Fig. 6. geschüttet, woran bei N ein Drath gelöthet war, während ein andrer durch einen Kork bei P

180 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

ging; und diese Röhre wurde mit denen verbunden, worin die wässrige Flüssigkeit enthalten war, wie bei Fig. 6.

Die Versuche wurden mit Alkohol von 0,802 spec. Gew. und auch mit solchem von 0,796 spec. Gewicht gemacht. Das Gefäß A, Fig. 5, nebst seinen Röhren wurde mit Alkohol von dem erstern specifischen Gewichte, worin $\frac{1}{200}$ Kali aufgelöst war, gefüllt; und mit $\frac{1}{12}$ Schwefelsäure angesäuertes Wasser wurde in B gethan. Die Röhre P des Gefäßes B wurde mit dem positiven Pole einer Batterie von 36 Paar vierzölliger Platten verbunden; und die Röhre N des Gefäßes A wurde mit dem negativen Pole derselben Batterie verbunden; die andern beiden Röhren waren mit einander durch einen kurzen Kupferdrath verbunden. Derselbe elektrische Strom ging so durch beide Auflösungen. Es wurde langsam in allen Röhren Gas gesammelt, mit Ausnahme der positiven Röhre des Gefäßes A, das die alkoholische Flüssigkeit enthielt, und nach einer Wirkung von $1\frac{3}{4}$ Stunden enthielt die negative Röhre von A 0,3 und die negative Röhre von B 0,35 Cubic Zoll.

Der Versuch wurde so wiederholt, dass Alkohol von 0,802 specifischem Gewicht, worin $\frac{1}{230}$ Kali aufgelöst war, in A, und Wasser, worin $\frac{1}{230}$ Kali aufgelöst war, in B gebracht, und derselbe galvanische Strom angewendet wurde. Das Gas in den beiden negativen Röhren nahm sehr gleichförmig zu, und in einer Stunde und fünfzig Minuten wurde in der negativen Röhre von A 0,32 und in der von B 0,34 gefunden. Beide Gase wurden mittelst des elektrischen Funkens analysirt, und es fand sich, dass es Wasserstoffgas war. Das aus dem Alkohol entstandene enthielt, wie ich nach dem Resultate früherer Versuche wohl erwarten konnte, von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{6}$ gemeiner Luft oder vielmehr Stickstoffgas beigemischt, das von der alkoholischen Flüssigkeit herrührte, während ohne Zweifel ein entsprechender Theil Wasserstoffgas von der Flüssigkeit absorhirt worden war.

So sehen wir also, dass fast ganz dieselbe Quantität Wasserstoffgas durch die Wirkung desselben elektrischen Stromes sich entwickelte, mochte nun die Flüssigkeit, auf welche gewirkt wurde, Alkohol oder Wasser sein; und ich schloss daher, nach den Principien des Voltaschen Elektrometers, dass in beiden Fällen Wasser der Gegenstand der Zersetzung sei,

Connel, über elektrochemische Zersetzungen. 181

da ein gleicher Theil desselben in beiden Gefässen in seine Elemente zerlegt wurde.

Aehnliche Resultate wurden bei Alkohol von 0,796 specifischem Gewicht bei 60° F. erhalten, worin bei verschiedenen Versuchen kleine Quantitäten von Kali, Jodkalium und geschmolzenem Chlorcalcium aufgelöst waren. Diese verschiedenen Auflösungen wurden immer mit Wasser verglichen, worin die gleiche Menge derselben Substanz enthalten war, und die alkoholische Auflösung wurde zuweilen in die Röhren eines der Gefässe von Fig. 5., zuweilen in die gekrümmte Röhre A von Fig. 6. hineingebracht, wobei gewöhnlich eine Kraft von 36 Paar vierzölliger Platten gebraucht wurde. Bei der ersten Einwirkung des elektrischen Stromes nahm das negative Gas aus der wässrigen Auflösung zuweilen etwas schneller zu, als das aus Alkohol, aber es dauerte nicht lange, so wurden die Quantitäten einander wieder gleich. Liess man denselben Strom durch Alkohol von 0,796 specifischem Gewicht gehen, worin $\frac{1}{100}$ Jodkalium aufgelöst war, und durch Wasser, worin dieselbe Quantität von dieser Substanz aufgelöst war, so enthielt die negative Röhre der erstern Flüssigkeit in $\frac{3}{4}$ Stunden 0,11 Gas und die negative Röhre der letztern 0,13. Bei einem ähnlichen Versuche, wobei $\frac{1}{50}$ Chlorcalcium der aufgelöste Körper war, enthielt jede negative Röhre 0,037 Gas in derselben Zeit. Die Resultate mit $\frac{1}{230}$ Kali entsprechen genau denen, die bereits in Bezug auf Alkohol von 0,802 specifischem Gewicht angegeben worden sind, da das negative Gas der Auflösung in Alkohol, welches in der Röhre A von Fig. 6. gesammelt wurde, in einer Stunde und 50 Minuten 0,33 und das von der wässrigen Auflösung in derselben Zeit 0,37 betrug; bei einem andern Versuche waren die Verhältnisse fast ganz dieselben. Die negativen Gase wurden bei der Untersuchung immer als Wasserstoffgas befunden, während das vom Alkohol wie gewöhnlich mit etwas gemeiner Luft oder Stickstoffgase in verschiedenen Verhältnisse gemischt war. In einem einzigen Falle belief sich diese Mischung auf etwa ein Viertel; so dass ohne Zweifel eine äquivalente Absorption von Wasserstoffgas Statt gefunden hatte.

Diese Experimente lassen meiner Meinung nach keinen Zweifel übrig, dass Wasser der wirkliche Gegenstand der di-

182 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

recten Wirkung des durch Alkohol durchgelassenen Voltaischen Stromes sei. Wenn der Alkohol concentrirt und keine fremdartige Substanz darin aufgelöst ist, so ist die Quantität zersetzten Wassers sogar bei einem starken Strome wegen des geringen Leitungsvermögens der Flüssigkeit klein. Die Wirkung auf die Nadel des galvanischen Multiplicators, wenn ein Strom von mässiger Kraft, wie z. B. von fünfzig Paar zweizölliger Platten durch absoluten Alkohol geleitet wurde, war sehr unbedeutend, aber immer noch bemerkbar. Das dabei angewendete Galvanometer, hatte die ursprüngliche einfache Einrichtung, und bestand aus einer einfachen, sieben Zoll langen Magnetnadel, die an seidenen Fäden im Mittelpuncte eines Gewindes von etwa dreissig Umgängen isolirten Kupferdrathes aufgehängt war; *) und seine Anzeigen waren völlig zu meinem Zwecke zureichend, da es mir vorzüglich darauf ankam, solche elektrische Strömungen zu entdecken, welche noch chemische Wirkung hervorbringen könnten. Wenn der Strom stark war, wie von 216 Paaren vierzölliger Platten, so war die Wirkung weit auffallender, obgleich immer noch in beschränkter Maasse. Wurden jedoch kleine Quantitäten gewisser auflöslicher fremdartiger Körper, besonders Kali, hinzugesetzt, so vermehrte sich das Leitungsvermögen sehr, wie sich aus der zunehmenden Wirkung des Galvanometers und aus der grossen Zunahme der zersetzenden Wirkung ergab. Ich habe bereits gezeigt, dass $1\frac{1}{3}$ Drachme absoluten Alkohols kaum 0,2 oder 0,3 Cubiczoll Wasserstoffgas bei der einstündigen Wirkung einer Kraft von 216 Paaren gab; während derselbe Alkohol, wenn blos $\frac{1}{250}$ Kali darin aufgelöst war und bei einer Kraft von zwei und siebenzig Paaren in dem vierten Theil dieser Zeit einen Cubiczoll Gas gab.

Es ist merkwürdig, welche kleine Menge Kali im Stande ist, Symptome von Zersetzung bei Alkohol zu zeigen, unter Umständen, bei denen sonst dieselbe nicht bemerkt werden kann. So, wenn auf absoluten Alkohol in einem Uhrglase mittelst

*) Ich verglich die Anzeigen dieses Galvanometers mit denen zweier astatischen Nähnadeln, die zwei Zoll lang waren, und von denen die eine in den Mittelpunct eines Gewindes von zwanzig Umgängen aufgestellt war, und fand, dass die Anzeigen der langen Nadel weit empfindlicher waren.

Connel, über elektrochemische Zersetzungen. 183

einer Kraft von funfzig Paar zweizölliger Platten durch blosses horizontales Annähern der Platinblechpole gegen einander gewirkt wurde, so wurde nicht die geringste Wirkung bemerkt, wenn im Alkohol nichts aufgelöst war; aber, wenn sogar nur $\frac{1}{8000}$ Theil Kali darin enthalten ist, so zeigt sich ein geringer Strom von Blasen am negativen Pole.

Ich habe vorher erwähnt, dass, wenn auf eine Auflösung von Jod in Alkohol durch eine mässige Kraft gewirkt wird, man keine Symptome von Zersetzung bemerkt. Die Wirkung auf das Galvanometer wird indessen durch Anwesenheit des Jods vermehrt.

II. *Wirkung der Voltaischen Elektrizität auf Aether.*

Ich habe den mit Aether angestellten Experimenten diese Ueberschrift gegeben, obgleich die Resultate, welche dieselben fast alle gaben, negativ waren. Der Aether, auf den gewirkt wurde, war rectificirt, zuerst durch Schütteln mit Wasser und dann durch sorgfältige Destillation über Chlorcalcium und besass alle Eigenschaften reinen Aethers. Da die auflösende Kraft des Aethers bei weitem beschränkter ist als die des Alkohols, so bietet der erstere viel weniger Gelegenheit dar, den Einfluss der Auflösung fremdartiger Körper auf die Wirkung der Voltaischen Elektrizität zu erforschen. Man nimmt gewöhnlich an, dass Aether fähig ist, eine kleine Quantität Kali aufzulösen; ich fand aber, dass die aufgenommene Menge sehr unbedeutend sei. Es wurde auf den, diese kaum merkliche Quantität enthaltenden Aether von funfzig Paar zweizölliger Platten gewirkt, aber man bemerkte keine Symptome von Veränderung. Eben so negative Resultate wurden mit einer mässig starken Auflösung des ätzenden Sublimates in Aether erhalten, so wie auch mit Aether, worin soviel trocknes Chlorplatin und so viel trockne Chromsäure, als derselbe auflösen konnte, enthalten war. Auch wurde keine Wirkung auf das Galvanometer bei diesen Flüssigkeiten bemerkt, wenn auf sie durch die Kraft von funfzig Paar zweizölliger Platten gewirkt wurde. Eine Drachme Aether, worin einige Tropfen Brom aufgelöst waren, verursachte bei dieser Kraft eine geringe Abweichung der Nadel; es wurde aber keine Gasentwicklung an

184 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

einem von beiden Polen, noch ein andres Symptom von Zersetzung bemerkt.

Die Wirkung der Kraft von 216 Paar vierzölliger Platten auf reinen Aether, wurde nun zunächst in der Röhre Fig. 2. versucht, sowohl in kaltem, als in fast zu seinem Siedpuncto erhitzten Zustande; man bemerkte aber keine Gasentwicklung noch das geringste andre Symptom von Zersetzung, obgleich mit der Wirkung sechs oder sieben Minuten fortgefahren wurde; auch wurde das Galvanometer nicht afficirt. *)

Es zeigten sich daher bei keinem dieser Versuche, auch nur im geringsten diejenigen Anzeichen, welche früher zu dem Schlusse führten, dass im Alkohol Wasser vorhanden sei, und es erhellt, dass, wenn die Resultate in dem einen Falle hinreichend waren, um die Richtigkeit dieses Schlusses zu verbürgen, die mit Aether vorgenommenen Experimente gleichfalls die entgegengesetzte Folgerung rechtfertigen, dass Wasser nicht als Bestandtheil in die letztere Flüssigkeit eingeht. Wäre Wasser als solches im Aether vorhanden, so würde dasselbe ohne Zweifel, so wie bei dem Alkohol, dem zersetzenden Einflusse der Säule nicht widerstanden haben, so dass wir die Entwicklung zum wenigsten von einem seiner Bestandtheile bemerkt haben würden. Aber bei keinem der analogen Umstände wurde ein solches Anzeichen bemerkt.

III. *Einige allgemeine Betrachtungen über die Grundmischung des Alkohols und Aethers.*

Es ist bekannt, dass die Elemente des Alkohols in solchen Verhältnissen stehen, dass, wenn dieselben mit dem specifischen Gewichte seines Dampfes verglichen werden, derselbe als bestehend aus einem Raumtheile ölbildendem Gase und einem Raumtheile Wasserdampf, auf einen Raumtheil condensirt, dargestellt werden kann, und dass Aether auf gleiche Weise durch zwei Raumtheile ölbildenden Gases und einen Raumtheil Wasserdampf, zu einem Raumtheile condensirt, bezeichnet werden kann. Aber es ist etwas Andres zu sagen, diese Flüssigkeiten können so

*) Dieser Versuch wurde mit der vorher erwähnten langen Nadel gemacht. Welche Wirkung bei einem empfindlichern Instrumente Statt gefunden haben würde, das vermag ich nicht zu sagen.

repräsentirt werden, als zu glauben, dass dieses ölbildende Gas und Wasser wirklich als solche in die Zusammensetzung eingehen. Wir wissen jetzt noch so wenig von der Art, in welcher die entfernten Bestandtheile derjenigen Substanzen, die in der organischen Natur vorkommen oder von derselben herühren, vereinigt sind, dass nur mit grosser Vorsicht diese besonderen Ansichten über die Art ihrer Verbindung aufgenommen werden sollten. Seit Kurzem hat sich besonders auf dem Continente eine grosse Neigung, solche besondere Ansichten anzunehmen, gezeigt, und die Constitution dieser, mit den organischen Körpern inniger verbundenen Substanzen, durch sogenannte rationale Formeln auszudrücken. Diese Methode empfiehlt sich vornehmlich dadurch, dass in unsre Vorstellungen von der relativen Beschaffenheit solcher Substanzen eine grössere Klarheit gebracht wird; man hat aber sehr zu befürchten, dass, wenn diese rationalen Formeln sich nicht auf genaue Experimente gründen, sie nicht genau das bezeichnen, was wirklich existirt. Die berühmtesten Männer wendeten solche Ansichten auf Alkohol und Aether an; aber merkwürdig ist es, dass, obgleich ihre Ansichten auf dasselbe Princip sich gründen, sie doch in den Einzelheiten beträchtlich von einander abweichen. Gay-Lussac scheint die oben erwähnte Ansicht angenommen zu haben, dass Alkohol aus Wasser und ölbildendem Gase, und Aether aus Wasser und aus ölbildendem Gase in grösserer Menge besteht *). Berzelius modificirte diese Meinung **) durch die Annahme, dass ein besonderer Kohlenwasserstoff $C^4 H^8$, welchen er Aetherin (Ae) nannte, und welcher aus gleichen Bestandtheilen wie das ölbildende Gas, aber aus einer grössern absoluten Atomenzahl bestehen soll, in die Zusammensetzung von Alkohol und Aether eingehe, welche beide als Hydrate dieser Substanz betrachtet werden, so dass Alkohol durch $Ae + 2H$ und Aether durch $Ae + H$ bezeichnet wird. Er fand nachher Ursache seine Ansicht zu ändern und anzunehmen, dass Alkohol und Aether Oxyde verschiedener Radicale wären, der erstere $C^3 H^6 + O$, und der letztere $C^4 H^{10} + O$. ***)

*) Annales de Chim. tom. XCV.

**) Annales de Chim. et de Phys. tom. li. p. 313.

***) Poggendorff's Annalen XXVIII. 627.

Journ. f. prakt. Chemie. V. 3.

186 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

Liebig hat diese letztere Meinung in Ansehung des Aethers angenommen, hat sie aber mit Rücksicht auf Alkohol verworfen. *) Er betrachtet Aether als das Oxyd von einem Kohlenwasserstoff (E), verschieden von ölbildendem Gase und repräsentirt durch $C^4 H^{10}$, den Alkohol aber als das Hydrat dieses Oxydes, d. h. als Hydrat von Aether. Aether ist daher $\dot{E}$, und Alkohol $\dot{E} + \dot{H}$; und er hat eine Uebersicht von der Zusammensetzung aller zusammengesetzten Aetherarten und verwandten Substanzen gegeben, welche wegen ihrer Consequenz und ihrer grossen Analogie mit den Gesetzen der unorganischen Verbindungen, merkwürdig ist. Indessen sind diese verschiedenen Ansichten nur als mehr oder weniger wahrscheinliche Folgerungen aus den Resultaten von Experimenten zu betrachten, als dass man sie als solche Resultate der Experimente selbst ansehen könnte. Die Thatsache sogar, welche sie fast alle annehmen, dass Alkohol ein Hydrat sei, ist, wie die übrigen, blos eine Folgerung. Denn wenn bei dem Processe der Aetherbildung das letzte Resultat ist, dass Schwefelsäure dem Alkohol Wasser entzieht, so können wir nicht sagen, ob dieses Wasser als solches im Aether existirte, oder ob es durch eine neue Anordnung seiner Elemente durch die dabei ins Spiel gebrachten Verwandtschaften entstand.

Wir werden daher zu der Frage veranlasst, in wie weit die im ersten Theile dieser Abhandlung umständlich dargestellten Untersuchungen im Stande sind, die Wahrscheinlichkeit dieser Folgerung zu erhöhen, oder einen directen Experimentalbeweis von der Existenz des Wassers in Alkohol darzubieten. Ich gestehe, dass ich nicht einsehe, wie es möglich sei nicht zuzugeben, dass Wasser der unmittelbare Gegenstand Voltaischer Zersetzung bei den beschriebenen Experimenten sei. Das Wasserstoffgas entwickelte sich am negativen Pole in demselben Verhältnisse wie aus Wasser; das Verschwinden des Sauerstoffes wurde erklärt, und vermittelst besonderer Einrichtungen konnten diese Elemente sogar sichtbar gemacht werden. Der einzige Punct daher, der noch zu erörtern übrig bleibt, ist der, ob dieses Wasser ein Bestandtheil des dazu verwendeten Alkohols, oder ob seine Anwesenheit zufällig ist. Diesen Punct

*) Annales de Chim. et de Phys. tom. li. p. 132.

Connel, über elektrochemische Zersetzungen. 187

habe ich so genau als ich konnte, untersucht. Der Alkohol, auf den gewirkt wurde, hatte, wie ich Gründe habe zu glauben, ein so geringes specifisches Gewicht, als Alkohol von Korn haben kann, ohne zersetzt zu werden, und doch gab er immer noch am negativen Pole bei einer starken Wirkung Voltaischer Elektricität Wasserstoffgas, und er gab dasselbe noch reichlicher, wenn sein Leitungsvermögen durch eine unbedeutende Menge Kali verstärkt wurde. Man scheint daher mit Recht daraus schliessen zu können, dass das zersetzte Wasser als solches in den Alkohol, auf den gewirkt wurde, einging. Jedoch habe ich nicht im geringsten den Wunsch, diese letztere Ansicht weiter auszudehnen, als man glauben kann, dass die Umstände dieselbe verbürgen, und wenn es später möglich sein sollte, Alkohol zu bereiten, welcher nicht dieselben Erscheinungen bei starken Batterien zeigte, welche diese Wirkungen auf solchen Alkohol, wie ich gebrauchte, hervorbringen können, so werde ich gern zugeben, dass die Untersuchung in Betreff der Natur des Alkohols sich noch auf ihrem vorigen Standpunkte befindet.

Nehmen wir jedoch inzwischen an, dass wir einen directen, auf Experimente sich stützenden Beweis von dem Vorhandensein des Wassers als eines Bestandtheiles im Alkohol, haben, so ist die nächste Frage die, womit dasselbe verbunden sei. Ist Alkohol ein Hydrat von ülbildendem Gase, wie Gay-Lussac, oder von Aether, wie Liebig behauptet? Hier müssen wir uns daher noch einmal auf Folgerungen einlassen, mit dem Unterschiede jedoch, dass unsere Speculationen nicht mehr willkürlich sind. Denn wenn sich ergibt, dass Alkohol ein Hydrat ist, so muss es nothwendig das Hydrat von dem einen oder dem andern Körper sein. Im Ganzen bin ich geneigt Liebig's Ansicht aus folgenden Gründen den Vorzug zu geben.

Die Experimente mit Aether führen zu dem Schlusse, dass dieser letztere Körper kein Wasser enthält. Der reinste Aether widerstand nicht allein der stärksten Voltaischen Kraft, die man auf denselben wirken liess, sondern ich konnte auch keine Substanz finden, die demselben ein solches Leitungsvermögen gegeben hätte, dass es möglich gewesen wäre, eine Wirkung zu verursachen, wodurch die Annahme begründet wür-

188 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

de, dass derselbe Wasser enthielte. Nun ist die Ansicht, dass Alkohol ein Hydrat von ölbildendem Gase sei, immer in Verbindung mit der Vorstellung angenommen worden, dass Aether auch ein Hydrat desselben Körpers sei, worin Wasser in geringerer Menge sich befinde, und ich glaube, dass die Vertheidiger dieser beiden Ansichten ohne Zweifel nicht sehr geneigt sein werden eine von ihnen anzunehmen, wenn die andere verworfen wird. Das specifische Gewicht des Aetherdampfes, das arithmetische Mittel zwischen den specifischen Gewichten des Alkohol- und Wasserdampfes begünstigt offenbar, wie Liebig bemerkt hat, die Vorstellung von einer nicht so innigen Vereinigung, wie die eines Hydrates ist.

Die Theorie von der Aetherbildung wird auch sehr vereinfacht, wenn man Alkohol für ein Hydrat des Aethers hält. Denn wir haben nur nöthig, ein Atom Wasser zu entziehen und der Aether bleibt ohne alle Veränderung der Elemente fertig gebildet zurück, und die vorausgehende Bildung von Schwefelweinsäure, von der man jetzt annimmt, dass sie aus Schwefelsäure und Alkohol besteht, steht mit der Einfachheit dieser Ansicht kaum in Widerstreit. Es würden ohne Zweifel starke Gründe aus der Analogie für dieselbe Meinung sich anführen lassen, die von der Mischung der zusammengesetzten Aetherarten hergenommen werden könnten, wenn wir mit Liebig guten Grund hätten anzunehmen, dass Aether das Oxyd eines unbekannten Radicals sei. Aber die galvanischen Experimente mit Aether scheinen mir vielmehr gegen diese Ansicht zu sein, denn es ist aus elektrisch-chemischen Gründen einleuchtend, dass ein solches Oxyd bei der Wirkung der Voltaschen Elektricität durch Absonderung seiner elektrisch-positiven und elektrisch-negativen Elemente zerfallen müsste. Von einer solchen Absonderung erhielt ich jedoch nicht das geringste Anzeichen.

Es wird daher vielleicht richtiger sein, ganz einfach Aether als eine ternäre Verbindung seiner Elemente zu betrachten und seine Beschaffenheit durch eine empirische Formel $C_2 H^{10} O$ auszudrücken. Andreseits kann Alkohol als ein Hydrat von Aether betrachtet werden und seine Formel wird dann sein $C_2 H_{10} O + H$.

IV. *Wirkung Voltaischer Elektricität auf wässrige
Auflösungen.*

Im Laufe der vorhergehenden Untersuchungen wurde ich von selbst auf eine Untersuchung über die Natur der Voltaischen Wirkung auf Auflösungen verschiedener Säuren, Alkalien und Salze im Wasser geführt; und es war dabei mein hauptsächlichster Zweck, einen Unterschied zwischen denjenigen Fällen aufzufinden, in welchen das Auflösungsmittel, und denen, in welchen der aufgelöste Körper der unmittelbare Gegenstand der Voltaischen Wirkung war, um so besser im Stande zu sein, eine ähnliche Unterscheidung bei Auflösungen in Alkohol zu machen. Bei dieser Forschung wurde ich nothwendig zur Untersuchung vieler von denjenigen durch Experimente erhaltenen Resultaten und Schlüssen veranlasst, die Herr Faraday in einer Reihe anziehender elektrischer Untersuchungen entwickelt hat, und man wird mir daher verzeihen, wenn ich die Ansichten aufstelle, welche mir über diesen Theil des Gegenstandes begefallen sind, da ich nicht willkürlich mich darauf verliess, sondern nothwendig durch eine Reihe von Forschungen dazu geführt wurde, die ihrem Ursprunge nach keine Beziehung auf diesen besondern Theil der Untersuchung hatte.

Wegen der wichtigen Hülfe, die Herrn Faraday's Princip, in Bezug auf den directen Zusammenhang zwischen der Quantität und chemischen Wirkung eines elektrischen Stromes, sobald dasselbe wohl begründet ist, bei Entscheidung solcher Fragen, wie mir vorlagen, gewähren musste, war natürlich dasselbe einer der vornehmsten Gegenstände meiner Untersuchung und ich fand es für nöthig, mich, in soweit es Auflösungen betraf, so sehr als möglich zu überzeugen, wie weit der Augenschein zureichte, zu bestimmen, dass die chemische Wirkung eines elektrischen Stromes der absoluten Quantität der durchgeleiteten Elektricität proportional sei und dass eine gegebene Quantität Elektricität ein chemisches Aequivalent der Substanzen, auf welche dieselbe wirkt, zu zersetzen im Stande sei.

Um diese Principien durch Experimente zu erproben, hat Herr Faraday eine Einrichtung angewendet, der er den Namen Voltaischer Elektrometer giebt, woran es verschiedene

190 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

Abänderungen giebt, die aber alle auf dem Principe beruhen, dass das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, dass sich aus Wasser bei Zersetzung durch einen gegebenen elektrischen Strom entwickelt, gesammelt, gemessen, und mit denselben oder verschiedenen Elementen, je nachdem es nöthig ist, verglichen wird, die von derselben oder einer andern Substanz, welche von demselben elektrischen Strome zersetzt wird, abgesondert sind. *) Nun habe ich viele Gelegenheiten gehabt die Richtigkeit des obigen Gesetzes, in soweit es Wasser betrifft, durch Experimente zu bestätigen, und ich hege nicht den geringsten Zweifel, dass derselbe elektrische Strom immer dieselbe absolute Quantität Wasser zersetze, wenn derselbe seinen zersetzenden Einfluss auf diesen Körper äussert. Ich habe verdünnte Schwefelsäure von einer gegebenen Stärke mit derselben Säure von verschiedener Stärke, mit alkalischen Auflösungen und mit Auflösungen von alkalischen schwefelsauren Salzen verglichen, indem ich denselben elektrischen Strom durch sie hindurch leitete, und habe gefunden, dass die Quantität Wasserstoff, die sich am negativen Pole entwickelte, immer, mit unbedeutenden Abweichungen, eine fast bestimmte Quantität bei demselben Strome ausmacht. Die Quantität des Sauerstoffgases, das sich am positiven Pole absonderte, war wegen der Absorption der Flüssigkeit denjenigen Veränderungen unterworfen, die Herr Faraday angegeben hat, aber die Quantität bei einem Experimente, in Vergleich mit der bei einem andern entsprach augenscheinlich, nach Abzug für die Absorption, dem entwickelten Wasserstoffgase.

Es ist einleuchtend, welche wichtige Hülfe dieses Princip uns bei der Auseinandersetzung dessen darbietet, was während der elektrischen Zersetzung der wässrigen Auflösungen vorgeht; denn wenn bei Vergleichung der Auflösung von Substanzen von verschiedener Zusammensetzung mit einander wir Wasserstoffgas oder Sauerstoffgas oder beides in den

*) Man erweist blos den Herren Gay-Lussac und Thenard Gerechtigkeit, wenn man erwähnt, dass sie lange vorher die Quantität der aus Wasser bei der Wirkung des Voltaischen Stromes entwickelten Gase als ein Maass seiner chemischen Wirkungen gebrauchten (*Recherch. Phys. Chim. Th. I.*). Jedoch verglichen sie diese Quantität nicht mit andern von demselben Strome zugleich hervorgebrachten Wirkungen.

Connel, über elektrochemische Zersetzungen. 191

im Wasser enthaltenen Verhältnissen erhalten, so haben wir starken Grund zu schliessen, dass das Auflösungsmittel und nicht der aufgelöste Körper der Gegenstand der Zersetzung gewesen sei.

Auf diese Weise sind wir daher befähigt, mit der grössten Wahrscheinlichkeit zu entscheiden, dass in sehr vielen, vielleicht in allen Fällen der Auflösungen von Sauerstoffsäuren bloss Wasser der Gegenstand directer Voltaischer Zersetzung sei. So wurde derselbe Voltaische Strom durch verdünnte Schwefelsäure und eine Auflösung von Jodsäure geleitet, und es fand sich, dass fast ganz dieselben relativen Quantitäten von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas sich aus beiden Auflösungen zu gleicher Zeit entwickelten, ungeachtet der Verschiedenheit in der Atomenzusammensetzung der beiden Säuren. Es war daher fast nicht zu zweifeln, dass in beiden Auflösungen das Wasser und nicht die Säure Zersetzung erlitten hatte. Jodsäure schien mir ganz besonders zu einem solchen Experimente geeignet zu sein, da die schwache Verwandtschaft, durch welche ihre Elemente zusammengehalten werden, die günstigsten Umstände für eine directe Zersetzung einer aufgelösten Sauerstoffsäure darboten, wenn eine solche Zersetzung etwa vorkommen sollte. Zwei von den vorher beschriebenen Röhren (Fig. 5.) wurden mit einer Auflösung von einem Theile Jodsäure in etwa 10 Theilen Wasser gefüllt und in einer Abdampfschale umgekehrt. Zwei andere wurden mit Schwefelsäure gefüllt, die mit zwölf Theilen Wasser verdünnt war und ebenfalls umgekehrt. Als dieselben mit einander auf die vorher beschriebene Weise verbunden waren, so wurde der Strom von 50 Paar zweizölligen Platten hindurch geleitet. Es sonderte sich am negativen Pole der Jodauflösung Jod ab, ohne dass sich an diesem Pole irgend eine elastische Flüssigkeit entwickelte. An allen andern Polen wurde Gas frei. In einer Viertelstunde wurden folgende Quantitäten Gas erhalten:

In der positiven Röhre der Jodauflösung	Cubiczoll. 0,14
- - - der Schwefelsäureauflösung	0,12
In der negativen Röhre der	- - - 0,33.

Nun kann hier schwerlich ein Zweifel Statt finden, dass bei der Jodauflösung das Wasser bloss direct zersetzt wurde und das Jod ein secundäres Product war, das von der reducirenden

192 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

Wirkung des Wasserstoffgases herrührte. Wäre die Jodsäure direct zersetzt worden, so hätte die Quantität frei gewordenen Sauerstoffs fünfmal grösser sein müssen, als die von der verdünnten Schwefelsäure erhaltene, in welcher, wie wir bereits wissen, nur Wasser der Gegenstand directer Zersetzung ist.

Zunächst ist nun zu untersuchen, ob bei Wasserstoffsäuren das Wasser oder die Säure der Gegenstand directer elektrischer Zersetzung ist, und diese Frage erlangt eine besondere Wichtigkeit, weil, wenn die Säure direct zersetzt wird, die durch Experimente erhaltenen Resultate ein Beispiel von Anwendung des Principes einer bestimmten Wirkung Voltaischer Elektricität auf eine andere Substanz als Wasser liefern, während, wenn das Wasser zersetzt wird, es blos ein anderes auf diese Flüssigkeit anwendbares Beispiel ist. Ich habe mich nur höchst ungern entschliessen können in Betreff dieses Punctes von einer so hohen Autorität, wie die des ersten Begründers der Lehre von den bestimmten Wirkungen der Voltaischen Wirkungen ist, abzuweichen, und ich habe es blos gethan, nachdem ich einen, wie es mir schien, auf Experimente gestützten Beweis erlangt hatte, dass die Zersetzung der Wasserstoffsäuren ein secundäres Resultat sei. Es kann nicht der geringste Zweifel darüber sein, dass sich in solchen Fällen Wasserstoffgas in bestimmter Quantität entwickelt. Nach Vergleichung verdünnter Auflösungen von Salzsäure und Hydriodsäure mit verdünnter Schwefelsäure in dem Voltaischen Elektrometer habe ich wiederholentlich gefunden, dass sich aus allen diesen Auflösungen immer dieselbe Quantität Wasserstoffgas entwickelte. In Betreff der Frage aber, ob bei diesen Wasserstoffsäuren das Wasserstoffgas von der Säure oder vom Wasser herrühre, kann eine Meinungsverschiedenheit Statt finden. Herr Faraday behauptet, dass dasselbe von der Säure herkomme, und dass folglich die Wasserstoffsäuren ein anderes Beispiel von bestimmten Voltaischen Wirkungen darbieten. Seine höchstens blos auf Analogie sich stützenden Gründe sind erstens, dass Chlor und Jod sich mit Wasserstoff Atom mit Atom verbinden, wie es beim Sauerstoffe der Fall ist; und zweitens, dass Chlor direct von Blei, Kali etc., im trocknen Zustande durch elektrische Wirkung abgesondert werden könne. Der erste Beweisgrund kann in seiner vollen Ausdehnung blos

Connel, über elektrochemische Zersetzungen. 193

gegen englische Chemiker gebraucht werden und daher schwerlich von grossem Gewicht sein, und was den zweiten betrifft, so werde ich es bald zum wenigsten zweifelhaft machen, ob eine Substanz, namentlich Jodsäure, obgleich sie in aufgelöstem Zustande der Zersetzung widersteht, in trockenem oder geschmolzenem Zustande nicht sich zersetzen müsse. Es ist aber unnöthig, länger bei einem Beweisgrunde zu verweilen, der von einer bloß vorausgesetzten Analogie hergenommen ist; denn ich glaube einige Experimente mit Wasserstoffsäuren selbst anführen zu können, welche direct zu dem Schlusse zu führen scheinen, dass die Entwicklung von Chlor und Jod während der Voltaischen Wirkung auf Auflösungen dieser Säuren ein secundäres Resultat sei, und dass das Wasserstoffgas von dem durch den elektrischen Strom direct zersetzten Wasser herrühre.

In eine anderthalb Drachmen fassende Röhre wurde mässig starke Salzsäure gegossen und eine andere Röhre von derselben Grösse wurde mit destillirtem Wasser gefüllt. Diese beiden Röhren wurden, wie in Fig. 7., durch Asbest, der mit destillirtem Wasser befeuchtet war, verbunden, nachdem der Asbest zuvor mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann durch Wasser von allen Spuren von Säure gänzlich befreit worden war. Die Salzsäure wurde alsdann mit der negativen Seite von fünfzig Paar zweizölliger Platten und das destillirte Wasser mit der positiven Seite verbunden. Es fand an beiden Polen ein leichtes Aufbrausen Statt. Nach einer viertelstündigen Wirkung konnte nicht die geringste Spur von Chlor in einer von beiden Röhren entdeckt werden, weder durch den Geruch, noch durch die bleichenden Wirkungen auf Lackmuspapier; in der positiven Röhre aber zeigte sich vermittelst des Lackmuspapiers eine schwache Spur von Säure. Nach einer Wirkung von ein und einer Viertelstunde war noch in keiner von beiden Röhren eine Spur von Chlor zu finden und die röthende Wirkung der positiven Flüssigkeit auf Lackmuspapier hatte etwas zugenommen. In neun Stunden war die röthende Wirkung des Wassers noch entschiedener, und es wurde ein sehr schwacher und zweifelhafter Chlorgeruch darin bemerkt. Welche Folgerung kann nun aus diesem Experimente gezogen werden? Nach meiner Meinung wird es auf folgende Weise

194 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

erklärt. Das geringe Aufbrausen, welches an beiden Polen Statt fand, rührte von der Zersetzung des Wassers her, indem seine Elemente an die ihnen entsprechenden Pole gingen. Die Salzsäure wurde nicht zersetzt. Wäre diess der Fall gewesen, so würde das Chlor sogleich nach dem positiven Pole zu übergegangen sein und sich in einer oder in beiden Röhren durch seine Eigenschaften, wie gewöhnlich, verrathen haben. Wenn erst nach einer neunstündigen Wirkung eine zweifelhafte Spur desselben in dem positiven Wasser bemerkt werden konnte, so rührte dasselbe von der secundären Wirkung des Sauerstoffes auf Salzsäure her, die zum Theil vermöge der natürlichen Neigung der Säure zur positiven Seite und zum Theil durch Capillarwirkung übergegangen war. Dass diess die richtige Erklärung sei, wird noch besser aus folgenden Experimenten erhellen. Salzsäure, mit zwei- oder dreimal soviel Wasser aufgelöst, wurde, wie zuvor in A. und mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuertes Wasser in B gebracht, mit welcher letztern Flüssigkeit der verbindende Asbest befeuchtet worden war. Die verdünnte Salzsäure wurde negativ gemacht und das gesäuerte Wasser positiv. Ein heftigeres Aufbrausen als zuvor fand an beiden Polen Statt, wegen der besser leitenden Kraft der positiven Flüssigkeit; aber immer noch wurde in zehn Minuten nicht eine Spur von Chlor in einer von beiden Röhren, weder durch den Geruch noch durch das Lackmuspapier, entdeckt. Die Batterie wurde alsdann umgekehrt, so dass die Salzsäure jetzt durch dasselbe Platinblech wie vorher mit der positiven Seite der Batterie und das gesäuerte Wasser mit der negativen verbunden war. Ein heftiges Aufbrausen fand, wie vorher, am negativen Pole Statt, ein geringes dagegen am positiven; in weniger als zwei Minuten entwickelte sich ein entschiedener Chlorgeruch aus der positiven Röhre, kurz nachher wurde Lackmuspapier, das dicht an das positive Blech gehalten wurde, gebleicht und die Salzsäureauflösung erhielt von dem sich auflösenden Chlor eine gelbe Farbe. Bei diesem Experimente ist es einleuchtend, dass vor der Umkehrung der Pole keine Zersetzung von Salzsäure Statt fand, und dass das ganze Sauerstoffgas oder der grössere Theil desselben, das sich vor der Umkehrung von dem positiven Drathe aus entwickelte, nach dieser Veränderung zur Reduction der

Connel, über elektrochemische Zersetzungen. 195

Salzsäure durch Verbindung mit ihrem Wasserstoffe und Freilassung von Chlor, verwendet wurde. Wenn die verdünnte Salzsäure auf einmal mit dem positiven Pole der Batterie, wenn dieselbe eben zu wirken angefangen hatte, und das angesäuerte Wasser mit dem negativen Pole in Verbindung gesetzt wurde, so wurde der Chlorgeruch sogar noch eher und deutlicher bemerkt.

Bei einem andern Experimente untersuchte ich ganz besonders das am positiven Pole entwickelte Gas, wenn die Salzsäure positiv war, und fand, dass es Chlorgas war. Eine kleine Abdampfschale, die mit zweimal so viel Wasser verdünnte Salzsäure enthielt, wurde mit einer andern Abdampfschale, die mit fünf Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure enthielt, durch Asbest verbunden, der mit der letztern Flüssigkeit befeuchtet war. Das negative Blech wurde in die verdünnte Schwefelsäure, und das positive Blech unter eine mit der verdünnten Salzsäure gefüllte, und in einer mit letzterer Flüssigkeit angefüllte Schale umgekehrte Röhre gebracht. Dass das am positiven Pole sich entwickelnde Gas Chlorgas war, ergab sich daraus, dass es nach und nach ganz von der Flüssigkeit absorbirt wurde, und aus dem starken Chlorgeruche, den die Flüssigkeit bekam.

Die Experimente mit Hydriodsäure führten alle zu denselben Ansichten, und da die Phänomene mehr in die Sinne fällen, so waren sie sogar noch befriedigender.

Eine mässig starke Auflösung frisch bereiteter und farbloser Hydriodsäure wurde in A gebracht und mit der negativen Seite von funfzig Paar zweizölliger Platten verbunden. Destillirtes Wasser wurde in B gebracht und mit der positiven Seite verbunden. Die Verbindung geschah durch Asbest, der mit destillirtem Wasser befeuchtet war. Ein geringes Aufbrausen erfolgte an beiden Polen. Während der ersten zehn Minuten zeigte sich in keiner von beiden Röhren Entfärbung der Flüssigkeit. Etwas gelbe Farbe zeigte sich alsdann in der positiven Flüssigkeit, keine Veränderung aber in der negativen, und kurz nachher wurde eine eben nur bemerkbare saure Reaction auf Lackmuspapier in der positiven Flüssigkeit beobachtet. In einer Viertelstunde wurde die Batterie auf die bereits in Bezug auf Salzsäure beschriebene Art umgekehrt. Ungeachtet der

196 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

verminderten Wirkung der Batterie nahm die Hydriodauflösung, die vorher farblos gewesen war, um den positiven Pol eine bräunliche Farbe an, und es entwickelte sich nicht eine Gasblase an diesem Pole, während Gas vom positiven Bleche aufstieg. Die braune Farbe verbreitete sich nach und nach durch die Flüssigkeit.

Dieses Experiment wurde jetzt wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass das destillierte Wasser etwa eine Linie höher stand, als die Hydriodauflösung, die vielleicht etwas schwächer als bei dem vorhergehenden Experimente war. Eine geringe Gasentwicklung entstand bald an beiden Polen, und in einer Viertelstunde war in keiner von beiden Röhren die geringste Entfärbung der Flüssigkeit zu bemerken, und eben so wenig zeigte das Wasser eine saure Reaction. Die Batterie wurde alsdann umgekehrt. Die Hydriodauflösung wurde sogleich um das positive Blech wie zuvor entfärbt, ohne dass elastische Flüssigkeit frei wurde, während am negativen Bleche ein geringes Aufbrausen Statt fand.

Dieses letzte Experiment wurde mit einer Kraft von sechs und dreissig Paar vierzölliger Platten wiederholt, und das Resultat war ganz dasselbe.

Diese Versuche lassen sich leicht erklären. Wenn die Hydriodsäureauflösung mit der negativen Seite in Verbindung ist und das Wasser mit der positiven, so wird Wasser in seine Elemente zersetzt, die Säure aber wird nicht zersetzt. Wäre diess der Fall, so würde sich Jod sogleich gezeigt haben. Wenn bei dem ersten Versuche nach zehn Minuten eine Spur in dem positiven Wasser sich zeigte, so rührte diess von einer kleinen Menge der Säure selbst her, welche übergegangen und von dem sich entwickelnden Sauerstoffe reducirt worden war, wie es aus der sauren Wirkung auf Lackmuspapier, die bald erfolgte, erhellte, so wie aus dem Umstande, dass in einer längern Zeit sich kein Jod entwickelte, wenn Vorsichtsmaassregeln genommen wurden, um die Menge der übergehenden Säure zu vermindern. Andererseits kam Jod den Augenblick, als die Säure positiv gemacht worden war, zum Vorschein und es verschwand Sauerstoff, da der letztere durch Verbindung mit dem Wasserstoffe der Säure zur Entstehung des erstern Veranlassung gab.

Connel, über elektrochemische Zersetzungen. 197

Durch diese Experimente halte ich mich zu dem Schlusse für berechtigt, dass, wenn Auflösungen von Salzsäure und Hydriodsäure und ohne Zweifel auch andrer Wasserstoffsäuren im Wasser der Voltaschen Wirkung unterworfen werden, das Chlor, Jod oder ein anderer negativ-elektrischer Bestandtheil der Säure ein secundäres Product ist, und dass der Wasserstoff von dem durch die Voltasche Wirkung direct zersetzten Wasser herrührt. Diese Wirkung bietet folglich kein Beispiel von bestimmter Voltascher Wirkung auf die Wasserstoffsäure dar, sondern ist blos ein neues Beispiel von der Anwendung dieses Principes auf Wasser.

Fragen ähnlicher Art entstehen in Betreff der Zersetzung der Haloidsalze, und sind auch von Wichtigkeit, denn wenn Chlorverbindungen, Jodverbindungen u. s. w. als solche von dem elektrischen Strome direct zersetzt werden, so haben wir, wie zuvor, ein Beispiel bestimmter Wirkung in Rücksicht auf eine andere Classe von Substanzen, als Wasser. Herr Faraday ist geneigt dieser Meinung beizutreten, obgleich nicht mit demselben Vertrauen, wie bei den Wasserstoffsäuren. Die That-sache ist bei diesem Beispiele eben so gewiss, dass sich Wasserstoff in einem fast bestimmten Verhältnisse entwickelt, wie ich dieselbe bei Chloralkalien und Jodalkalien dargethan habe; aber durch eine Reihe von Experimenten von derselben Art, wie die in Bezug auf die Wasserstoffsäuren beschriebenen bin ich zu dem Schlusse gelangt, dass das Chlor und Jod, welches sich bei Auflösungen von Haloidsalzen entwickelt, auch secundäre Producte sind, und dass der Wasserstoff durch die directe Zersetzung des Wassers entsteht.

Eine noch schwächere Auflösung von Chlorkalium wurde in eine Röhre von derselben Grösse wie zuvor gebracht und destillirtes Wasser in eine andre ähnliche Röhre, so dass letzteres etwas höher als die Salzauflösung stand und die Verbindung wurde durch befeuchteten Asbest bewirkt. Die Salzauf-lösung wurde alsdann durch eine Kraft von fünfzig Paar zwei-zölliger Platten negativ und das Wasser positiv gemacht. In ein oder zwei Minuten entwickelte sich an beiden Polen Gas. In einer halben Stunde konnte in keiner von beiden Röhren die geringste Spur von Chlor, durch Geruch oder einige bleichende Wirkung auf Lackmuspapier, entdeckt werden. Darauf wurde

198 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

die Batterie umgekehrt. Ein Aufbrausen fand am negativen Pole Statt, aber keins am positiven, und in noch einer halben Stunde bemerkte man ungeachtet der verminderten Wirkung der Batterie einen schwachen Chlorgeruch.

Als bei einer Wiederholung des Experimentes die Auflösung von Chlorkalium mit der negativen Seite und das Wasser mit der positiven verbunden wurde, entwickelte sich bald wie zuvor an beiden Polen Gas, und es wurde sehr bald nachher nach Berührung des negativen Bleches mit Lackmuspapier Alkali, und nach Berührung des Asbestes auf der positiven Seite der negativen Röhre Säure entdeckt; woraus erhellt, dass Säure nach dem Wasser in der positiven Röhre hin ging; es wurde aber kein Chlorgeruch bemerkt. In zwanzig Minuten fand sich eine zweifelhafte Spur von Säure in der positiven Flüssigkeit, aber noch immer keine Spur von Chlor. In zwei und einer halben Stunde war in der positiven Röhre immer noch eine schwache Spur von Säure vorhanden, und es wurde eine sehr zweifelhafte Spur von Chlorgeruch beobachtet. In sieben Stunden zeigte sich in der positiven Flüssigkeit eine saure Reaction und ein schwacher Chlorgeruch ganz deutlich, aber nicht die geringste Spur von Chlor in der negativen Röhre.

Aus diesen Experimenten erhellt, dass, wenn die Salzauflösung negativ und das Wasser positiv war, Chlor nicht eher frei wurde, bis Säure in die positive Röhre übergegangen war, so dass dieselbe den daselbst entwickelten Sauerstoff befähigte, die Chlorentwicklung durch eine secundäre Wirkung zu veranlassen. Wenn die Salzauflösung positiv war und das Wasser negativ, so entwickelte sich kein Sauerstoff, sondern er wurde auf die secundäre Chlorentwicklung verwendet, die weit früher Statt fand, als es bei der umgekehrten Anordnung der Fall war.

Wenn mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser statt reinen Wassers gebraucht und zur Befeuchtung des Asbestes angewendet wurde, so bemerkte man die Wirkungen noch weit mehr. Die Salzauflösung wurde positiv und das angesäuerte Wasser negativ gemacht. An beiden Polen erfolgte Aufbrausen, es zeigte sich aber in dreizehn oder vierzehn Minuten kein Chlorgeruch noch bleichende Wirkung. Darauf wurde die Batterie umgekehrt, und in noch nicht einer Minute wurde ein

deutlicher Chlorgeruch beobachtet, am positiven Pole erfolgte ein geringes Aufbrausen, und ein stärkeres am negativen, und in einigen Minuten darauf wurde Lackmuspapier in der Nähe des positiven Bleches gebleicht.

Eine noch schwächere Auflösung von Jodkalium wurde darauf negativ und destillirtes Wasser positiv gemacht, und die Verbindung wurde durch Asbest hergestellt, der mit Wasser befeuchtet war. An beiden Polen erfolgte ein geringes Aufbrausen. In einer halben Stunde war die Flüssigkeit in keiner von beiden Röhren auch nur im geringsten entfärbt. Die Batterie wurde alsdann umgekehrt. Sogleich wurde die Flüssigkeit nahe bei dem positiven Bleche in der Salzauflösung entfärbt, ohne alle Gasentwicklung an diesem Pole, während sie am negativen Bleche erfolgte. Das Jod nahm in der positiven Flüssigkeit nach und nach zu.

Diese Resultate waren denen mit Chlorkalium ganz analog. Wenn die Auflösung der Jodverbindung negativ und das Wasser positiv war, zeigte sich kein Jod, aber es entwickelte sich durch Zersetzung des Wassers an beiden Polen Gas. Nach Umkehrung der Batterie kam kein Sauerstoff weiter zum Vorschein und es entwickelte sich an der entsprechenden Seite durch die secundäre Wirkung desselben Jod.

Die Frage, mit welcher Substanz der Sauerstoff sich verbinde, um die Absonderung des Chlors und Jods zu veranlassen, hängt davon ab, ob die Chlor- und Jodverbindungen als solche zersetzt werden, oder als salzsaure und hydriodsaure Salze. Im erstern Falle muss sich der Sauerstoff mit Kalium verbinden, und den negativ-elektrischen Bestandtheil des Haloidsalzes frei machen. Im letztern Falle vereinigt sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoffe der Säure des zersetzten Salzes, und lässt das andre Element frei. Beide Ansichten erklären die Entwicklung des Chlors oder Jods.

Es ist einleuchtend, dass wir nach diesen Ansichten von dem secundären Ursprunge des Chlors und der andern analogen Substanzen in Auflösungen der Wasserstoffsäuren und Haloidsalze, leichter eine Erklärung darüber geben können, dass einige von solchen Auflösungen sich leichter zersetzen lassen, als das mit einer Sauerstoffsäure angesäuerte Wasser. Die Anziehung des Elementes, mit dem der sich entwickelnde Sauer-

200 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

stoff oder bei gewöhnlichen metallischen Auflösungen der sich entwickelnde Wasserstoff sich verbindet, unterstützt die elektrische Wirkung; und je schwächer die vorhandene Verbindung dieses Elementes ist, desto geringern Widerstand findet seine Verbindung mit dem sich entwickelnden Sauerstoffe oder Wasserstoffe, und desto mehr wird die Voltaische Wirkung erleichtert.

Wir können auch nach diesen Ansichten auf eine befriedigendere Weise, als nach der Vorstellung von dem primären Ursprunge des Chlors, die bekannte Thatsache erklären, dass in starken Auflösungen der Salzsäure oder der Chlorverbindungen, sich Chlor fast ohne auch nur ein wenig Sauerstoff am positiven Pole absondert, während in schwachen Auflösungen dieser Körper eine Mischung von diesen Gasen frei wird. Wenn der sich entwickelnde Sauerstoff den aufgelösten Körper im Ueberflusse um sich findet, so geht er ganz in die neue Verbindung ein; aber bei schwachen Auflösungen wird der Ueberschuss mit dem entstandenen Jod frei. Analoge Ansichten lassen sich auf die Jodverbindungen anwenden.

Sind die obigen Ansichten in Betreff der Haloidsalze wohl begründet, so folgt, dass die Entwicklung von Wasserstoff in bestimmter Menge bei der Zersetzung der Auflösungen dieser Salze durch Voltaische Elektricität blos wie bei den Wasserstoffsäuren ein andres Beispiel von der bestimmten Zersetzung des Wassers ist.

Wir müssen daher bei Versuchen mit trocknen Substanzen den Beweis für die Anwendung des Principes auf andre Körper suchen. Mit solchen Substanzen habe ich keine Versuche in dieser Absicht angestellt, und ich kann daher über Herrn Faraday's Untersuchungen über dieselben keine andre Bemerkung machen, als dass viele von den Versuchen, besonders die mit dem Chlorblei und Jodblei (814, 818, 794), dem Chlorzinne (819, 789) und dem boraxsauren Bleioxyde (799), ohne Zweifel zur Begründung dieses höchst wichtigen Grundsatzes, mit Rücksicht auf andre Körper als Wasser führen.

Indessen müssen wir uns hüten, unsre Vorstellungen über diese bestimmte Wirkung weiter auszudehnen, als einige von den Experimenten, die von dem Begründer dieser Lehre als Beweis angeführt worden sind, die Richtigkeit derselben ver-

bürgen, in welchen Irrthum Einige verfallen sind, die den Beweis dafür nicht gehörig erwogen haben. Einerseits ist diese bestimmte Wirkung dadurch beschränkt worden, dass die elektrische Wirkung selbst bloß im Stande zu sein scheine, solche Körper zu zersetzen, die aus denselben oder zum wenigsten aus einer gleichen oder ziemlich gleichen Anzahl von Atomen ihrer Elemente zusammengesetzt sind. Ich werde gleich auf diesen Punct meine Aufmerksamkeit richten. Es giebt daher durchaus keinen Grund anzunehmen, dass sich eine bestimmte Wirkung auf solche Körper anwenden lässt, wie z. B. die grosse Classe der Sauerstoffsäuren und vieler andrer Substanzen, von denen allgemein zugegeben wird, dass die Atomenzahl ihrer Elemente nicht gleich sei, und wenn solche Körper wirklich unzersetzbar sind, so ist natürlich keine solche bestimmte Wirkung möglich. Ferner giebt es bis jetzt noch keinen Beweis für die Anwendung der bestimmten Wirkung der Voltaschen Elektricität auf die ausgedehnte Classe der gewöhnlichen Salze, welche aus einer Säure und einem Alkali bestehn, und doch sind viele derselben aus einer gleichen Anzahl chemischer Aequivalente zusammengesetzt und sind unlöslich der chemischen Zersetzung unterworfen. Nach den bisher angestellten Experimenten sind die Protoxyde mit Einschluss von Wasser, und die hauptsächlichsten Haloidsalze die vornehmsten Beispiele für die Anwendung des Gesetzes, und aus diesem Grunde sind diess die vornehmsten Substanzen, auf welche der Voltasche Strom wirkt.

Der Punct, den ich so eben angedeutet habe, ob die zersetzende Wirkung des elektrischen Stromes sich bloß auf Substanzen erstreckt, deren Elemente eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten, ist für das Gesetz der bestimmten Wirkung bloß von secundärer Wichtigkeit und würde einen sehr folgerichtigen Beweis erfordern, ehe er als allgemeines Gesetz angenommen werden könnte.

Unabhängig von der Betrachtung, dass, nach fast allen Chemikern des Continentes, die vornehmsten Haloidsalze nicht aus einer gleichen Anzahl von Atomen zusammengesetzt sind, giebt es zum wenigsten eine Substanz, das Spiessglanzoxyd, von dem Herr Faraday fand, dass es im geschmolzenen Zustande durch die Wirkung Voltascher Elektricität zersetzt werde, und das bisher allgemein von den englischen Chemikern und denen des Journ. f. prakt. Chemie, V. 3.

202 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

Continentes für ein Sesquioxyl angenommen worden ist. *) Aller Wahrscheinlichkeit nach verhält es sich mit dem Wis-muthoxyde in Bezug auf das Verhältniss seiner Atomenzahl nach den auf dem Continente herrschenden Ansichten fast eben so, was auch durch die specifische Wärme des Metalles sehr wahrscheinlich gemacht wird.

Auch folgt es nicht nothwendig, dass, weil eine Substanz nicht in aufgelöstem Zustande zersetzt wird, dieselbe sich nicht im trocknen und geschmolzenen Zustande zerlegen lasse; weil, wenn Wasser seiner Natur nach für die Wirkung der Voltaischen Elektrizität empfänglicher ist, als der aufgelöste Körper, die Wirkung sich auf das Auflösungsmittel beschränken kann, wenn auf die Auflösung gewirkt wird. Nehmen wir an, dass Kali in seinem geschmolzenen Zustande directe Zersetzung erleide, so haben wir keinen Grund anzunehmen, dass es sich in aufgelöstem Zustande zerlegen lasse. Unsre Ansichten in Betreff der Sauerstoffsäuren werden daher von Experimenten hergenommen werden, die mit denselben im wasserfreien und geschmolzenen Zustande angestellt wurden, die jedoch nicht immer leicht in Ausföhrung zu bringen sind.

Es wollte mir nicht gelingen Arseniksäure vom Wasser zu befreien, ohne sie zu zersetzen. Von wasserfreier Schwefelsäure besass ich zu wenig, um damit Versuche anstellen zu können.

Ich stellte einige Experimente mit trockner und geschmolzener Jodsäure an, die, wie ich glaubte, wegen der geringen Verwandtschaft ihrer Bestandtheile aller Wahrscheinlichkeit nach Licht über den Gegenstand verbreiten würde. **) Es zeigte sich jedoch eine Schwierigkeit, die daraus entsprang, dass, wenn dieselbe völlig vom Wasser befreit war, ihr Schmelz- und Zersetzungspunct einander ausserordentlich nahe sind. Ich befreite dieselbe dadurch von Wasser, dass ich sie eine bedeutende Zeit hindurch nach Zersetzung eines Theiles der Säure,

*) Die Versuche zu zeigen, dass dasselbe Spuren eines Protoxydes enthalte, sind offenbar noch zu unvollkommen, um in ihrem gegenwärtigen Zustande Berücksichtigung zu verdienen.

**) Die Jodsäure wurde auf die gewöhnliche Weise mit Salpetersäure bereitet, und war wiederholt in Wasser aufgelöst und abgetrocknet worden, um sie von Salpetersäure zu befreien.

und bis sich kein Wasser weiter entwickelte, in einer Röhre in geschmolzenem Zustande erhielt. Der Rückstand war trocken und hart und wurde sogleich in eine gekrümmte und enge Röhre gebracht; worauf Platindräthe, mit den zwei Enden einer Batterie von fünfzig Paar zweizölliger Platten verbunden, mit derselben in Berührung gebracht wurden. Zugleich brachte ich das vorher erwähnte Galvanometer auch in den Wirkungskreis. Als die Jodsäure darauf durch eine Spirituslampe bis zum Schmelzen erhitzt wurde, fand sogleich eine permanente Ablenkung der Nadel Statt. Obgleich es daher ganz gewiss war, dass ein elektrischer Strom hindurchging, so war es mir doch unmöglich, mit Gewissheit zu sagen, ob die Säure durch die Wirkung der Voltaschen Elektricität zersetzt wurde, weil die dazu verwendete Hitze schon hinreichend war, Zersetzung und Verflüchtigung des Jods auf beiden Seiten zu veranlassen.

Ich wiederholte Herrn Faraday's Experiment mit geschmolzener Borsäure und glaubte anfangs, dass es mir gelungen wäre sie zu zersetzen. Die Säure wurde geschmolzen am Platindräthe in der reducirenden Flamme einer grossen Lampe mit geschmolzenem Talge, auf welche durch ein hydrostatisches Gebläse gewirkt wurde. Die dabei gebrauchte Voltasche Kraft bestand aus 216 Paar vierzölliger Platten. Die Wirkung auf das Galvanometer war offenbar, und es waren von der geschmolzenen Säure ausgehende Funken sichtbar. Aehnliche Resultate wurden nachher bei 36 Paar vierzölliger Platten erhalten. Aber nach Wiederholung des Experimentes mit den 216 Paaren und nach Schmelzung der Säure durch das Knallgebläse fand ich zu meinem Erstaunen, dass keine Wirkung auf das Galvanometer Statt fand. Ich stellte mir damals die Sache so vor, dass die reducirende Wirkung des kohligen Dampfes der Lampenflamme die Wirkung der Voltaschen Elektricität unterstützt habe, dass aber bei der Sauerstoffwasserstofflamme, welche natürlich ganz frei von einer kohligen Substanz ist, der Voltasche Strom allein nicht die Wirkung hervorzubringen vermocht habe. Diese Ansicht würde, wenn sie wohl begründet wäre, ohne Zweifel ein Beispiel von Wirkung Voltascher Elektricität gewesen sein, wobei andre Verwandtschaften die Wirkung unterstützen, wie es bekanntlich in andern Fällen geschieht. Als aber die Säure nach starker Erhitzung in der Sauer-

264 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

stoffwasserstoffflamme in ihrem reinen und durchsichtigen Zustande in die Gebläseflamme gebracht wurde, konnte ich keine Wirkung auf das Galvanometer noch Funken bei 36 Paar vierzölliger Platten erhalten, so lange sie hell und durchsichtig blieb, obgleich ich beide beobachtete, wenn sie durch eine von der Flamme herrührende kohlige Substanz dunkelfarbig wurde. Die wahrscheinlichste Erklärung scheint mir daher die zu sein, wiewohl die Sache immer noch etwas zweifelhaft bleibt, dass die kohlige Substanz der Masse bloß einen gewissen Grad von Leitungsvermögen giebt, dass daher die Wirkung auf das Galvanometer und die Funken rühren. Ich habe es der Mühe für werth gehalten, diese Resultate genau anzugeben, weil sie zum wenigsten Andern bei ähnlichen Experimenten zur Warnung dienen können; wenn sie auch unzureichend sind, um unsere Vorstellungen von der Unwirksamkeit des elektrischen Stromes auf diese Substanz zu ändern.

Alle Umstände tragen jedoch dazu bei, mir einige Zweifel in Betreff der Allgemeinheit des Gesetzes von der nothwendigen Uebereinstimmung zwischen der Zersetzung durch Voltaische Elektricität und der Gleichheit des Verhältnisses der Atomenzahl einzuflößen, obgleich ich keineswegs geneigt bin es gänzlich zu verwerfen, sondern im Gegentheil es in sehr ausgedehnter Maasse für wohl begründet halte. Gewiss scheint es sehr wahrscheinlich, dass, wenn die Bildungselemente der Substanzen in Rücksicht der Atomenzahl beinahe einander gleich sind, und besonders, wenn diese Zahl klein ist, sie ihrer Beschaffenheit nach vornehmlich in dem Zustande elektrischen Gegensatzes sein werden, der sie für die Wirkung der Voltaischen Elektricität empfänglich machte. Andererseits, wenn die Atomenzahl beträchtlich und nicht gleich ist, so kann die Verbindungsart mehr den Charakter der Verbindung an sich tragen, für welchen die organische Natur in ihren ternären und quaternären Verbindungen zahlreiche Beispiele darbietet, und bei welchem die elektrische Natur der verbundenen Elemente wahrscheinlich nicht so direct entgegengesetzt, daher für die Wirkung der Voltaischen Elektricität weniger empfänglich ist, und höchst wahrscheinlich sogar viele Fälle darbieten mag, wo sie gänzlich fehlt. Schwache Verwandtschaft in den Bildungselementen mag jedoch zuweilen die Stelle einfacher Atomenzusam-

mensetzung vertreten, dadurch, dass sie der zersetzenden Wirkung weniger Widerstand entgegengesetzt; und aus diesem Grunde kann die Zersetzung der geschmolzenen Jodsäure erklärt werden, wenn sie wirklich Statt findet. Und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die leichte Reducirbarkeit des Spiessglanzoxydes der Grund ist, warum dasselbe der Wirkung galvanischer Elektricität unterworfen ist, obgleich es durchaus nicht eine Zusammensetzung aus einfachen Atomen ist. Ich gebe indessen diese Ansichten bloß für Speculationen über einen Gegenstand aus, der nur in der sichern Basis der Experimente seinen gehörigen Stützpunkt findet.

Nachschrift.

Seitdem die vorhergehende Abhandlung vorgelesen war, ist es mir gelungen, Alkohol von noch geringerm specifischem Gewichte dadurch zu erhalten, dass ich denselben acht Wochen lang mit ungelöschtem Kalke in luftleerem Raume stehen liess, und den ungelöschten Kalk nach Verlauf der ersten Woche erneuerte. Der auf diese Weise erhaltene Alkohol hatte das specifische Gewicht 0,7928 bei $62\frac{1}{3}^{\circ}$ F., welches dem spec. Gew. 0,7938 bei 60° F. und dem 0,790 bei 68 F. oder 20° C. entspricht. Ein Theil des Alkohols, welcher der Wirkung von 216 Paar vierzölliger Platten in der Röhre Fig. 2. unterworfen wurde, wobei die Platinblechpole von $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{40}$ Zoll von einander entfernt waren, gab am negativen Pole immer noch Gas, obgleich in geringerer Menge, als der Alkohol von 0,792 specifischem Gewichte bei 20° C. Dass die Menge des Gases geringer war, rührte bloß davon her, dass das Leitungsvermögen des erstern dem des letztern nachstand; denn durch den Zusatz von sehr wenig Kali wurde eine reichliche Menge elastischer Flüssigkeit frei und noch dazu bei einer geringern Voltaischen Kraft. Wurde bloß $\frac{1}{1000}$ reinen ätzenden Kalis in dem Alkohol von 0,790 specifischen Gew. aufgelöst, und man setzte denselben in der Röhre Fig. 2. der Wirkung von 72 Paar vierzölliger Platten aus, wobei die Bleche $\frac{1}{20}$ Zoll von einander entfernt waren, so wurde in zehn Minuten ein halber Cubiczoll Gas am negativen Pole gesammelt, und die Gasentwicklung hatte noch ihren Fortgang. Dieses Gas war

206 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

wie gewöhnlich Wasserstoffgas. Aber auch noch unter dieser kleinen Menge theilte das Alkali Leitungsvermögen mit. Mit $\frac{1}{2000}$ Kali in Auflösung gab dieser Alkohol immer noch einen beträchtlichen Gasstrom. Und wenn diese Auflösung noch mehr durch denselben Alkohol verdünnt wurde, so dass er bloß $\frac{1}{100000}$ Kali aufgelöst behielt, war der Strom am negativen Pole, bei der Kraft von 72 Paaren kaum vermindert, und viel reichlicher, als der von Alkohol, der nichts in Auflösung hielt, bei der Kraft von 216 Paaren. Die Verdünnung hätte offenbar noch viel weiter getrieben werden können, ohne die Wirkung des Alkali zu zerstören. Da Alkohol von so geringem spec. Gew. immer noch Wasserstoff am negativen Pole gab, so werden dadurch offenbar die in der vorhergehenden Abhandlung dargestellten Ansichten in Betreff der Grundmischung des Alkohols und Aethers noch mehr bestätigt; und es scheint mir, als könnte man vernünftiger Weise nicht länger daran zweifeln, dass die vorstehenden Untersuchungen einen Experimentalbeweis von der Gegenwart des Wassers als eines Bestandtheiles in absolutem Alkohol und seiner Abwesenheit in Aether darbieten.