III. *Beobachtungen über den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch; von C. F. Schönbein¹⁾.*

Seit einer Reihe von Jahren habe ich bei meinen elektro-chemischen Untersuchungen häufig Gelegenheit gehabt, während der Elektrolyse des Wassers überhalb und in der Nähe der Zersetzungszelle einen Geruch zu bemerken, der mit demjenigen die größte Aehnlichkeit hat, welcher sich während des Ausströmens von gewöhnlicher Elektricität aus Spitzen kund giebt. Die völlige Unwissenheit, in der wir uns in Bezug auf die Ursache des elektrischen Geruchs befinden, und das Auftreten desselben unter scheinbar so verschiedenen Umständen reizten schon lange meine wissenschaftliche Neugierde und veranlaßten mich vor einem Jahre Versuche in der Absicht anzustellen, über das räthselhafte Phänomen auf experimentellem Wege Licht zu verbreiten. Meine Bemühungen waren lange vergeblich, endlich ist es mir aber gelungen den Schleier, der noch die fragliche Erscheinung deckt, wenn nicht völlig zu lüften, doch etwas zu heben und die Lösung des Räthsels anzubahnen.

Was nun zunächst den eigenthümlichen Geruch betrifft, welcher sich während der elektrolytischen Zersetzung des Wassers entwickelt, so haben mich meine Untersuchungen Folgendes gelehrt:

1) Der eigenthümliche Geruch dauert selbst dann noch fort, wenn die Volta'sche Strömung durch das Wasser, d. h. die Elektrolyse des letzteren aufgehört hat.

2) Dieser Geruch wird nur an der positiven Elektrode

1) Vom Hrn. Verfasser aus den Schriften der Münchner Academie mitgetheilt.

trode entbunden. Denn fängt man die aus der Elektrolyse des Wassers resultirenden Gase gesondert in Gefäßen auf, so bemerkt man den fraglichen Geruch nur in dem Gefäß, welches den Sauerstoff enthält, und keine Spur in demjenigen, das den Wasserstoff in sich schließt.

3) Auch die gemengt aufgefangenen Gasarten besitzen den Phosphorgeruch.

4) Das riechende Princip läßt sich in wohlverschlossenen Flaschen beliebig lange aufbewahren.

5) Die Entwicklung des riechenden Wesens ist von folgenden Umständen abhängig: *a*) von der Natur des Metalls, welches als positive Elektrode dient; *b*) von der chemischen Beschaffenheit der elektrolytischen Flüssigkeit, und *c*) von der Temperatur dieser Flüssigkeit oder der Elektrode. In Bezug auf *a*) entbinden unter den von mir untersuchten Metallen nur Platin und Gold, als positive Elektrode dienend, den Geruch, nicht die leichter oxydirbaren metallischen Körper und eben so wenig die Kohle. Bekanntlich verhält sich nach meinen Versuchen das Eisen als positive Elektrode zum Sauerstoff wie die edlen Metalle, d. h. läßt jenes Element, wie diese, frei an sich auftreten; hinsichtlich seines Vermögens, das riechende Wesen zu binden, unterscheidet sich also das Eisen nicht von den oxydirbaren oder sogenannten positiven Metallen. Was den unter *b*) bezeichneten Umstand betrifft, so haben mich meine Beobachtungen gelehrt, daß der elektrische Geruch an der positiven Elektrode sich entbindet aus destillirtem Wasser, das versetzt ist mit chemisch reiner, gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure, Phosphorsäure, chemisch reiner Salpetersäure, schwefelsaurem Natron, phosphorsaurem Kali, salpetersaurem Kali. Mit wässrigen Lösungen von Chloriden, Bromiden, Jodiden, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, schwefelsaurem Eisenoxydul konnte ich den Geruch nicht erhalten, eben so wenig mit concentrirter oder gewöhnlicher Salpetersäure.

Setzt man den wässrigen Lösungen, welche die Entwicklung des elektrischen Geruches zulassen, nur geringe Mengen von salpetrichter Säure oder salpetrichter Salpetersäure, schwefelsaurem Eisenoxydul, Eisenchlorür, Zinnchlorür zu, so entbindet sich auch nicht die geringste Spur des riechenden Princip, wie lebhaft auch das Wasser elektrolysiert werden mag. In Bezug auf die wässrige Lösung des Kali habe ich die Beobachtung gemacht, daß sich aus derselben der Geruch bald entbindet, bald nicht, ohne daß es mir bis jetzt gelungen wäre, die Bedingungen zu ermitteln, von welchen das Auftreten oder Ausbleiben des Geruchphänomens abhängt. Hinsichtlich des Einflusses, welchen die Temperatur auf die fragliche Erscheinung ausübt, so zeigt es sich, daß der Geruch nicht auftritt, wenn die Flüssigkeit, welche im kalten Zustande denselben reichlich aus sich entbindet, stark erwärmt ist. Bei wieder eingetretener Abkühlung kommt jedoch das riechende Princip auch immer wieder zum Vorschein. Ueber diesen Punkt bemerke ich schliesslich noch, daß fünf- bis sechsfach verdünnte Schwefelsäure am geeignetsten ist, den Phosphorgeruch an der positiven Elektrode zu entbinden. Indessen tritt auch bisweilen, obwohl selten, der Fall ein, daß selbst diese Flüssigkeit vollkommen geruchlosen Sauerstoff liefert ¹⁾).

6) Werden in eine Flasche, die mit dem an der positiven Elektrode entbundenen elektrisch riechenden Sauerstoffgas angefüllt ist, nur einige Prisen von Kohlenpulver, Eisen-, Zink-, Zinn- und Bleifeile, gepulvertem Arsenikmetall, Wismuth und Antimon, oder auch einige Tropfen Quecksilber geworfen und das Gefäß geschüttelt, so verschwindet der Geruch fast augenblicklich. Eisen und Kohle scheinen denselben am rasche-

1) Ich habe jetzt Grund anzunehmen, daß die Beschaffenheit der Oberfläche der positiven Gold- oder Platinelektrode das Ausbleiben oder Auftreten des Geruches bedingt. Ist diese Oberfläche vollkommen rein, dann erscheint immer der Geruch.

sten zu zerstören. Eben so wird der elektrische Geruch weggenommen, wenn man erhitztes Platin oder Gold in die Flasche bringt. Geruchszerstörend wirken auch geringe Quantitäten wässriger Lösungen von Eisen- und Zinnchlorür, von schwefelsaurem Eisenoxydul und wenige Tropfen von salpetrichter Säure oder salpetrichter Salpetersäure.

7) Hält man nur wenige Augenblicke lang ein Gold- oder Platinblech in ein unser riechendes Princip enthaltendes Gefäß, so erscheint das eine und andere Metall elektro-negativ polarisirt, d. h. es hat das Vermögen erlangt, einen Strom zu erzeugen, zu dem es sich als Kathode verhält. Damit aber diese Polarisation eintrete, ist erforderlich: *a*) daß die genannten Metalle eine gewöhnliche Temperatur haben, und *b*) auch nicht mit der geringsten Feuchtigkeitshülle umgeben seyen. Heißes Platin oder Gold polarisirt sich nicht, eben so wenig, als vorher in Wasser getauchtes Metall. Zu diesen Polarisationsversuchen dienen mir zwei vollkommen gleiche Gold- oder Platinstreifen, jeder etwa 2 Zoll lang und $\frac{1}{4}$ Zoll breit, und mit einem kupfernen Draht versehen. Habe ich mich überzeugt, daß ein solches gleichartiges Streifenpaar in schwach mit Schwefelsäure versetztes, oder auch in reines Wasser getaucht und durch seine Kupferdrähte mit den Enden des Galvanometerdrahtes verbunden, keinen Strom erzeugt; so nehme ich einen dieser Streifen, trockne ihn und halte denselben in eine Flasche, die das riechende Princip einschließt. Je nachdem letzteres in größerer oder geringerer Menge im Gefäße sich vorfindet, d. h. je nachdem der Geruch schwächer oder stärker ist, und je nach der Dauer der Immersion des Metalles erhalte ich bei der Verbindung des letzteren mit dem Galvanometer eine größere oder kleinere Ablenkung der Nadel in negativem Sinne. Nicht selten betrug die Abweichung bei fünf Secunden lang dauernder Immersion des Platins 170° bis 180° ; ja einigemal

wurde mir die Nadel im Kreise unter den gleichen Umständen herumgetrieben. Die hiebei erhaltenen Ströme sind indessen von so kurzer Dauer, daß sie für nur augenblickliche gelten können. Was die Metalle betrifft, oxydirbarer als Gold oder Platin, so habe ich bis jetzt nur bei dem Kupfer das Vermögen angetroffen, sich durch das riechende Princip negativ polarisiren zu lassen. Im Vergleich mit den edlen Metallen besitzt indessen das Kupfer diese Fähigkeit nur in geringem Grade. Mit Silber habe ich noch keine Versuche angestellt; ohne Zweifel wird es sich wie das letztgenannte Metall verhalten. Noch habe ich nöthig hier zu bemerken, daß das von mir bei meinen Untersuchungen gebrauchte Galvanometer über 2000 Drahtwindungen hat.

8) Der polare Zustand des Goldes und Platins dauert, wenn diese Metalle in gewöhnlicher Luft liegen, einige Zeit an; ich bemerkte denselben noch, wiewohl geschwächt, nachdem die polarisirten Streifen mehrere Stunden der Atmosphäre ausgesetzt gewesen waren.

9) Wird ein polarisirter Platinstreifen nur wenige Secunden lang in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas gehalten, so hat er sein elektromotorisches Vermögen verloren. Es ist jedoch, damit das Metall eben depolarisirt werde, erforderlich, daß dessen Immersion in besagter Gasart nicht zu lange und nicht zu kurz dauere: denn ist ersteres der Fall, so erscheint das Platin positiv polarisirt, in letzterem Fall noch etwas negativ. Erhitzung des Metalls hebt dessen polaren Zustand ebenfalls auf, und zwar braucht dieselbe nicht bis zur Rothgluth zu gehen.

10) Auf elektrolytischem Wege erhaltener Sauerstoff, der durch die unter 6) angeführten Mittel seines elektrischen Geruches beraubt worden, hat das Vermögen, Gold und Platin negativ zu polarisiren, gänzlich verloren, und verhält sich in Volta'scher Beziehung eben

so indifferent, als der auf gewöhnlich chemischem Wege gewonnene.

Polarisation an Gerucherscheinungen, veranlaßt durch gewöhnliche Elektrizität.

11) Hält man einen Gold- oder Platinstreifen von reiner Oberfläche gegenüber der stumpfen Spitze eines beliebigen Metalldrahtes, der mit dem ersten Conductor einer wirksamen gewöhnlichen Elektrisirmaschine in Verbindung steht, in der Entfernung von etwa einem Zolle, so reichen wenige Umdrehungen der Scheibe hin, um die genannten Metalle merklich negativ zu polarisiren. Wenn ich abwechselnd beide Seiten des oben erwähnten Platinstreifens während 30 Umdrehungen der Scheibe der Wirkung des elektrischen Büschels aussetzte und die ausströmende Spitze aus Messing bestand von 2 Linien Durchmesser, so erlangte der Streifen das Vermögen, die Nadel um 60° in negativem Sinne abzulenken; 60 Umdrehungen veranlaßten unter übrigens gleichen Umständen eine Abweichung von 90° . Bestand das ausströmende Metall, anstatt der angeführten Messingspitze, aus einem der oben erwähnten Goldstreifen, so polarisirten 30 Umdrehungen das Platinblättchen so stark, daß es die Nadel um 180° abzulenken vermochte. Die unter diesen Umständen erzeugten Ströme sind ebenfalls von so kurzer Dauer, daß man sie für augenblicklich betrachten kann. Von den Metallen, die oxydirbarer sind als Gold und Platin, ist es mir nur mit Kupfer gelungen, demselben einen schwachen Grad von negativer Polarität durch die gewöhnliche Elektrizität zu erteilen.

12) Platin und Gold werden ebenfalls negativ polarisirt, wenn man diese Metalle einer die negative Elektrizität ausströmenden Spitze gegenüberhält.

13) Platin durch die eine oder andere Elektrizität negativ polarisirt, verliert dadurch seine ungewöhnliche

elektromotorische Kraft, daß man es auf einige Augenblicke in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas hält, und es gilt in Bezug auf diese Depolarisationsweise ganz dasjenige, was unter 9) bemerkt worden ist. Die Polarität wird ebenfalls durch die Erhitzung des Metalles aufgehoben.

14) Wird das Platin- oder Goldblech mit dem Conductor in unmittelbare Berührung gesetzt, d. h. dienen diese Metalle selbst als ausströmende Spitzen, so wird in derselben der polare Zustand nicht hervorgerufen, wie lange man sie auch auf diese Function verrichten läßt.

15) Befinden sich die Gold- oder Platinstreifen im erhitzten Zustande, während der elektrische Büschel auf sie spielt, so werden sie nicht polarisirt, eben so wenig, als wenn dieselben mit einer auch noch so dünnen Wasserschicht umhüllt sind.

16) Sind die ausströmenden Spitzen erhitzt oder mit einer feuchten Hülle umgeben, so hat die denselben entweichende Elektricität ihre Polarisations-Erregungsfähigkeit verloren. Wie lange man auch Gold- und Platinstreifen so beschaffenen Spitzen gegenüber halten mag: nie werden jene auch nur spurenweise polarisirt. Was aber hier noch ganz besonders bemerkt zu werden verdient, ist der höchst merkwürdige Umstand, daß man an erhitzten oder mit einer Wasserhülle umgebenen Spitzen auch nicht den geringsten Geruch wahrnehmen kann. Meine Erfahrungen haben mich gelehrt, daß wenn ein Lüppchen Leinwand oder ungeleimtes Druckpapier mit destillirtem Wasser angefeuchtet und mit einer derartigen Hülle die ausströmenden Spitzen des Conductors umgeben werden, man immer sicher darauf rechnen kann, die noch so stark ausströmende Elektricität vollkommen geruchfrei zu erhalten. Ist z. B. stark erhitztes Platin die ausströmende Spitze und hält man die Nase in deren Nähe, so bemerkt man, so lange das Metall noch eine gewisse Temperatur hat, nichts von dem elektrischen

Geruch; ist aber das Platin bis auf einen bestimmten Grad abgekühlt, so tritt das riechende Princip auf einmal wieder auf, und zwar, wie es mir geschienen hat, um so stärker, je niedriger die Temperatur der Spitze wird.

Welche Deutung ist nun den angeführten Thatsachen zu geben, und welche Folgerungen lassen sich aus denselben ziehen?

Was nun zunächst den Geruch betrifft, der sich während der Elektrolyse des Wassers an der positiven Elektrode entbindet, so wird man wohl kaum umhin können aus obigen Angaben zu schließen, daß derselbe von einer eigenthümlichen gasförmigen Substanz herrühre, welche sich gleichzeitig mit dem Sauerstoff aus der elektrolytischen Flüssigkeit abtrennt. Von welcher Natur ist aber dieser Körper, ist er einfach, ist er zusammengesetzt? Was sein Volta'sches Verhalten betrifft, so zeigt derselbe die allergrößte Uebereinstimmung mit dem Chlor und Brom; von welchen Stoffen ich vor einiger Zeit nachgewiesen habe, daß wenn dieselben in dünnster Hülle das Platin umgeben, dieses Metall elektro-negativ polarisirt wird, oder daß brom- oder chlorhaltiges Wasser gegen reines negativ sich verhält. Ich habe ferner dargethan, daß wenn Platin, durch einen dieser Salzbildner polarisirt, in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas gebracht wird, dessen Polarität verschwindet. In Bezug auf elektro-motorisches Vermögen ist daher der fragliche riechende Körper dem Chlor und Brom völlig gleich, und aus dieser Analogie möchte man geneigt seyn zu schließen, jener sey diesen auch in chemischer Hinsicht ähnlich, also ein elementarer Salzbildner. Ziehen wir ferner die Thatsachen in Betracht, daß die meisten Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur den elektrischen Geruch zerstören, d. h. sich mit dem riechenden Princip vereinigen; daß dasselbe gar nicht auftritt, wenn die positive Elektrode nicht aus einem sehr schwierig oxydir-

baren oder aus einem sogenannten eminent elektro-negativen Metall besteht; daß es ebenfalls durch den Strom nicht ausgeschieden wird, wenn die elektrolytische Flüssigkeit eine den Sauerstoff begierig anziehende Substanz, wie z. B. ein Eisenoxydulsalz, enthält, und endlich, daß die riechende Substanz am positiven Pole auftritt. Ziehen wir, sage ich, alle diese Thatsachen in Betracht, so muß die vorhin geäußerte Vermuthung, es sey der riechende Stoff ein im hohen Grade elektro-negativer elementarer Salzbildner, noch gegründeter erscheinen. Man könnte vielleicht sagen, das riechende Princip sey ein auf secundärem Wege hervorgebrachter zusammengesetzter Körper; in der That ist die Erzeugung eines solchen an und für sich nicht unmöglich, und ich war auch anfänglich geneigt den eigenthümlichen Geruch von einer derartigen Verbindung abzuleiten. Folgende Gründe scheinen mir aber gegen die Richtigkeit einer solchen Annahme zu sprechen. Da chemisches reines Wasser, vermischt mit so verschiedenen Substanzen, wie z. B. mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, einer Reihe von Sauerstoffsalzen, ja selbst mit Kali das riechende Princip liefert, so kann dieses wohl nur allein aus dem Wasser, und nicht aus den mit letzterem vermischten Verbindungen entstehen. Welche secundäre Bildung läßt aber das Wasser an der positiven Elektrode zu? Der an letzterer sich ausscheidende Sauerstoff könnte sich theilweise mit Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd vereinigen. Diese Verbindung ist aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig, und ihr Dampf besitzt keinerlei Art von Geruch, auch haben mir meine neuesten Versuche dargethan, daß ein Platindraht oder Blech, mit einer Hülle von Wasserstoffhyperoxyd umgeben, gegen gewöhnliches Platin positiv sich verhält. Oxydirtes Wasser kann daher der riechende Stoff nicht seyn. Oder giebt es etwa eine Oxydationsstufe des Wasserstoffes, in welcher sich noch mehr Sauerstoff, als in

Wasserstoffhyperoxyd befindet? Ist vielleicht diese Verbindung ein zusammengesetzter Salzbildner, und dürften wohl selbst Chlor, Brom, Jod und Fluor als analoge Verbindungen betrachtet werden? Wie meine eigenen Untersuchungen vor einiger Zeit erwiesen haben, zeigen die Hyperoxyde des Mangans, Bleies und Silbers, und wahrscheinlich diejenigen der übrigen Metalle ganz dasselbe Volta'sche Verhalten, wie Chlor und Brom; beide Klassen von Körpern sind im hohen Grade elektro-negativ. Deutet nicht auch diese Thatsache auf eine Aehnlichkeit ihrer chemischen Constitution hin? Ich wage nicht mich hierüber irgendwie auszusprechen.

Nach dem dermaligen Stande unseres chemischen Wissens dürfen wir noch nicht von der Zusammengesetztheit des Chlors etc. reden, und deswegen will ich auch den durch den Volta'schen Strom entbundenen phosphorartig riechenden Stoff als elementar betrachten.

Indem wir aber von der Annahme ausgehen, das riechende Princip sey ein einfacher Körper, und in sofern aus vorhin angeführten Gründen erhellt, daß derselbe in dem Wasser enthalten ist, vor der Elektrolyse des letzteren aber nichts von dem eigenthümlichen Geruch bemerkt wird, so müssen wir den Schluss ziehen, dasjenige, was wir reines Wasser nennen, enthalte zwei verschiedene elektrolytische Verbindungen, die eine aus Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, die andere aus unserem riechenden Princip und einem elektro-positiven Elemente. Geht nun der Strom durch ein so beschaffenes Wasser, so werden die beiden dasselbe constituirenden Elektrolyten zerlegt. Die Anione, also Sauerstoff, und der riechende Stoff treten an der positiven Elektrode auf, die Catione an der negativen. Was die letztere betrifft, so ist das eine, wie wir wohl wissen, Wasserstoff; möglich ist nun, daß das riechende Anion mit einem von Wasserstoff verschiedenen Cation vereinigt ist. Allein bis jetzt sind alle meine Versuche, in der

an der negativen Elektrode entwickelten Gasart auf irgend eine Weise noch etwas anderes, als Wasserstoff aufzufinden vergeblich gewesen, was zu beweisen scheint, daß der riechende Stoff, mit Wasserstoff verbunden, im Wasser vorkommt. Indessen betrachte ich diesen Punkt noch nicht als völlig entschieden.

Daß der riechende Stoff nur dann sich entbindet, wenn die positive Elektrode Platin oder Gold ist, hat denselben Grund, warum der Sauerstoff nur an diesen Metallen zur Entwicklung kommt. Die Verwandtschaft zwischen denselben und dem riechenden Princip ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht groß genug, damit beide sich mit einander chemisch vereinigen. Andere metallische Körper dagegen vermögen sich mit dem fraglichen Stoff unter diesen Umständen zu verbinden. Die That-
sache, daß erhitztes gesäuertes Wasser den eigenthümlichen Geruch selbst bei Anwendung von Gold oder Platin nicht entbindet, muß daraus erklärt werden, daß diese Metalle sich bei höherer Temperatur mit dem in Rede stehenden Anion verbinden. Daß Eisen- oder Zinn-oxydulsalze das Auftreten des riechenden Gases verhindern, erkläre ich mir so: das Oxydul verbindet sich mit dem Sauerstoff des Wassers, das riechende Princip mit dem Wasserstoff des Wassers. Es wirkt, mit andern Worten, der fragliche Stoff auf die genannten Metallsalzlösungen, gerade so wie freies Chlor und Brom wirken würde. Die Anwesenheit von salpetrichter Säure übt die gleiche Wirkung wie die Oxydulsalze aus; es wird Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff sich auf die salpetrichte Säure wirft, und dessen Wasserstoff mit der riechenden Substanz sich verbindet. Warum erhitztes Platin oder Gold in letzterer sich nicht polarisirt, oder warum die polarisirten Metalle durch Erhitzung depolarisirt werden, wird begreiflich, wenn man annimmt, in beiden Fällen verbinde sich das riechende Princip mit Platin und Gold. Ehe ich weiter gehe will ich noch

angeben, wie, meiner Ansicht nach, das riechende Princip polarisirend auf Gold und Platin einwirkt. Bei andern Anlässen habe ich mich schon dahin ausgesprochen, daß ich die Ursache der Veränderungen, welche Metalle unter gewissen Umständen in ihrem Volta'schen Verhalten zu erleiden scheinen, nicht in Modificationen dieser Metalle selbst suche, sondern in Stoffen, die sich auf jenen abgelagert haben. Wenn z. B. Platin in einer Wasserstoffgasatmosphäre positiv, in Chlor- oder Bromgas negativ sich polasirt, so erleidet hiebei das Metall an und für sich keine Veränderung irgend einer Art; es ist die Wasserstoff- oder Chlorhülle, in welcher der Sitz der elektromotorischen Kraft sich befindet, und nicht im Metall. Die Beweise für diese Behauptung habe ich vor einiger Zeit in mehreren wissenschaftlichen Zeitschriften gegeben. Auf eine gleiche Weise verhält es sich nun auch mit der vom Gold und Platin in einer Atmosphäre unseres riechenden Stoffes erlangten negativen Polarität. Dieses Princip bildet um die Metalle herum eine unendlich dünne, an ihnen nur auf eine mechanische Weise haftende Schicht. Diese wirkt nun bei geschlossener Kette chlorartig auf das Wasser ein, und in Folge dieser Reaction des riechenden Stoffes auf das Wasser muß ein Strom entstehen, zu welchem das sogenannte polarisirte Metall als Kathode sich verhält, d. h. es muß nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch der Physiker das Metall negativ seyn. Da ich im letzten Augusthefte des *Philosophical Magazine* meine Ansichten über die Chlor- und Bromketten umständlich entwickelt habe, und alles, was ich dort gesagt, auch auf den vorliegenden Fall (in welchem man sich nur anstatt des Chlors oder Broms unser riechendes Princip zu denken hat) seine Anwendung findet, so ist es nicht nöthig hier in eine weitere Erörterung des Gegenstandes einzutreten.

Was die Depolarisation des Platins oder Goldes betrifft, welche eintritt, wenn diese Metalle in eine At-

mosphäre von Wasserstoffgas gehalten werden, so kann dieselbe ihren Grund darin haben, daß letzteres Element, unter den angeführten Umständen, mit der Schicht des riechenden, am Platin haftenden Stoffes sich chemisch verbindet. Indessen ist, um das Verschwinden der negativen Polarität der Metalle zu begreifen, nicht einmal nöthig eine solche chemische Vereinigung anzunehmen. Da Wasserstoff das Platin positiv, das riechende Princip das Metall negativ polarisirt, so würde letzteres kein elektromotorisches Vermögen zeigen, wenn ein Gemenge von Wasserstoff und der riechenden Substanz das Platin umgäbe, und wenn jene beiden, auf eine entgegengesetzte Weise polarisirende Elemente in einem gewissen Mengenverhältnisse vorhanden wären. Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, daß die dem Platin durch Chlor oder Brom ertheilte negative Polarität dadurch aufgehoben werden kann, daß man das Metall für einige Augenblicke in Wasserstoffgas hält. Wie man sieht, wirkt letzteres Element in Volta'scher Hinsicht ganz in derselben Weise auf das riechende Princip wie auf Chlor und Brom ein. Dürfen wir nun nicht aus dieser Gleichheit der Reaction auch den Schluß ziehen, daß unser riechender Stoff ein Körper sey, analog dem Chlor und Brom?

Daß mit Wasser überzogenes Platin oder Gold in dem riechenden Gase nicht merklich in den negativ-polaren Zustand treten, rührt vielleicht von der äußerst geringen Auflöslichkeit dieser Substanz in Wasser her.

Die kurze Dauer des Stromes, den diese Metalle in ihrem polarisirten Zustande erregen, hat ihren Grund ohne Zweifel in der unendlich dünnen Schicht, welche das riechende Princip um dieselben her bildet.

Gehen wir nun zur Erörterung der Polarisationerscheinungen über, welche die gewöhnliche, aus Spitzen strömende Elektricität in Gold und Platin veranlassen.

Eine oberflächliche Vergleichung derselben mit de-

nen, welche das riechende Princip in den gleichen Metallen verursacht, führt zu der Ueberzeugung, dafs zwischen beiden Reihen von Phänomenen die grösste Analogie besteht. Dieselben Metalle, welche durch das schon so oft erwähnte riechende Gas negativ polarisirt werden, sind es auch, die in den gleichen Zustand treten, wenn man sie unter dem Einflufs der ausströmenden Elektricität bringt. Auch müssen, damit man einen solchen Erfolg erhalte, Bedingungen erfüllt werden, ganz übereinstimmend mit denen, unter welchen der polare Zustand durch das riechende Princip im Platin und Gold hervorgerufen wird. Die Thatsache ferner, dafs diese Metalle nicht polarisirt werden, wenn man durch die oben angegebenen Mittel die ausströmende Elektricität ihres eigenthümlichsten Geruches beraubt hat, scheint überzeugend zu beweisen, dafs die Ursache der Polarisation nicht in dem elektrischen Ausströmungsacte liege, sondern dafs sie ebenfalls in dem dabei sich entwickelnden riechenden und die Metalle umhüllenden Princip gesucht werden müsse.

Zu einer gleichen Folgerung führt auch der Umstand, dafs Gold und Platin den negativ-polaren Zustand annehmen, ob man sie den Spitzen eines mit positiver oder denen eines mit negativer Elektricität beladenen Conductors gegenüberhalte; denn hätte die Elektricität unmittelbaren Antheil an der Polarisation der Metalle, so könnten offenbar letztere unter genau entgegengesetzten Umständen nicht auf die gleiche Weise polarisirt werden. Bekanntlich entwickelt sich aber der phosphorartige Geruch an den Spitzen eines negativen Conductors eben sowohl, als an denen eines positiv geladenen, und weil, aus den vorhin angegebenen Gründen, die Ursache der negativen Polarität in dem riechenden Princip liegt, so dürfen wir uns auch nicht verwundern, dafs in der Nähe positiver und negativer Spitzen Gold und Platin negativ polarisirt werden.

Dafs aus solchen Spitzen der elektrische Geruch sich nicht entbindet, wenn dieselben erhitzt sind, erkläre ich mir dadurch, dafs das riechende Princip bei höherer Temperatur mit der Substanz der Spitzen in Verbindung tritt. Warum das Wasser, wenn es die Spitzen bedeckt, den Geruch nicht zur Entwicklung kommen läfst, darüber wage ich noch keine Vermuthung auszusprechen. Die merkwürdige Thatsache, dafs Gold und Platin nicht in den polaren Zustand treten, wenn sie selbst die ausströmenden Spitzen bilden, hat nach meiner Ansicht ihren Grund ganz einfach darin, dafs das riechende Princip unter diesen Umständen nicht an den Metallen haften kann, weil beide wegen der Gleichheit ihres elektrischen Tensionszustandes sich abstossen. Ueber die Thatsachen, dafs erhitztes oder befeuchtetes Gold oder Platin gegenüber den Ausströmungsspitzen sich nicht polarisirt, dafs Wasserstoffgas die polarisirten Metalle Voltaisch indifferent macht, und dafs der polare Zustand ebenfalls durch Erhitzung aufgehoben wird, brauche ich mich nach den vorangegangenen Erörterungen nicht weiter zu verbreiten.

Wenn wir nun aus den angeführten Daten den Schluss ziehen, dafs die Ursache der Polarität, welche die edlen Metalle gegenüber elektricitätsausströmenden Spitzen annehmen, ganz dieselbe sey, welche den gleichen Körpern durch das aus dem elektrolysirten Wasser entwickelte riechende Princip ertheilt wird, so darf man denselben wohl nicht sehr gewagt nennen. Läfst man aber diese Folgerung als gegründet gelten, so mufs auch zugegeben werden, dafs in der Luft, wie im Wasser ein Elektrolyt enthalten sey, dessen elektro-negativer Bestandtheil oder dessen Anion der gleiche Körper ist, welcher bei der Elektrolyse des Wassers entbunden wird. Da nun das sogenannte Ausströmen der Elektricität aus Spitzen nichts anderes als der Ausgleichungsact der elektrischen Gegensätze ist, und dieser Act dasjenige conститuiert, was man einen elektrischen Strom nennt, so be-

greift sich unschwer, wie das riechende Gas an den Spitzen zur Entwicklung kommt, der vorher erwähnte in der Luft enthaltene Elektrolyt braucht nur in dem Kreise des Stromes sich zu befinden, damit dessen Bestandtheile auseinandertreten, damit derselbe elektrolytisch werde. Da nun, wo der Ausgleichungsact am lebhaftesten vor sich geht, da muß auch am lebhaftesten die Elektrolyse stattfinden, und somit da der stärkste sogenannte elektrische Geruch wahrgenommen werden.

Nachdem man die Thatsachen kennt, von welchen bis jetzt die Rede gewesen ist: wer wollte nicht an den eigenthümlichen Geruch denken, den man beim Stattfinden starker Gewitter, immer aber beim Einschlagen des Blitzes wahrnimmt. Dieser Geruch wird zwar gewöhnlich als ein schweflichter bezeichnet, von vielen Beobachtern aber auch mit demjenigen des Phosphors verglichen. (Man sehe nach was Arago in dem *Annuaire pour l'an 1836* über diesen Gegenstand gesagt hat.) Zweimal in meinem Leben hatte ich selbst Gelegenheit den Geruch wahrzunehmen, welcher durch einen Blitz entwickelt wurde. Als zwölfjähriger Knabe befand ich mich eines Tages nur wenige Schritte von der Kirche meines Geburtsortes (Metzingen in Württemberg), als ein Blitz in deren Thurm schlug; da zufälligerweise die Thür des Gebäudes offen stand, so ging ich mit mehreren Personen unmittelbar nach erfolgtem Schläge in die Kirche, und bemerkte sogleich bei meinem Eintreten einen ziemlich stark stechenden Geruch, den ich damals auch für schweflicht erklärte. Das ganze Schiff der Kirche war mit einem bläulichen Dunste erfüllt. Im vorigen Sommer traf der Blitz eine auf der hiesigen Rheinbrücke stehende kleine Kapelle; etwa sechs Stunden später kehrte ich nach meiner Wohnung zurück, die etwa 150 Schritte von der Kapelle entfernt ist. Meine Leute erzählten mir, daß unmittelbar nach erfolgtem Donnerschlage die ganze Wohnung mit einem stechenden Qualm

erfüllt worden sey. In den Zimmern, deren Thüren häufig geöffnet werden, konnte ich keinen Geruch mehr wahrnehmen; in dem Empfangszimmer aber, das vor mir noch Niemand betreten hatte, bemerkte ich einen solchen noch ganz deutlich, und meine herbeigerufene Frau erklärte mir, daß er, obwohl schwächer, doch ganz gleich mit dem von ihr beim Blitzschlage wahrgenommenen Geruch sey. Wenn ich von der Art desselben Anderen eine Vorstellung geben sollte, so würde ich sagen, daß es schwach zugleich nach Phosphor und schweflichter Säure roch. Noch muß ich beifügen, daß in den Häusern meiner Nachbarn dieselben Geruchsbeobachtungen, wie in meinem eigenen gemacht wurden. Es hätte indessen meines Zeugnisses nicht bedurft, um die Thatsache festzustellen, daß das Einschlagen des Blitzes von der Entwicklung eines eigenthümlich riechenden Principes begleitet ist; allein bei der immer noch so großen Räthselhaftigkeit dieses Phänomens können die Beobachtungen darüber nicht genug gehäuft werden, namentlich von Physikern. Was mich betrifft, so bin ich sehr geneigt anzunehmen, daß die riechende Substanz, welche den Blitz entbindet, ganz dieselbe ist, welche durch die Elektricität unserer Maschinen und die bei der Elektrolyse des Wassers entbunden wird, und ich zweifle nicht im Mindesten, daß wenn Platinblech in einen Raum gebracht würde, erfüllt mit dem durch einen Blitzschlag hervorgebrachten Geruch, dasselbe elektro-negativ sich polarisire ¹⁾. Der Blitz ist im Großen, was die aus Spitzen strömende Elektricität im Kleinen; der das riechende Princip enthaltende Elektrolyt ist durch die ganze Atmosphäre verbreitet, und durchzucken diese Blitze, so erfolgt Elektrolyse jenes zusammengesetzten Körpers
im

1) Ich gedenke im Laufe dieses Sommers an gewitterhaften Tagen Platinbleche von einiger Größe an erhöhten Punkten aufzustellen, um zu ermitteln, ob das Metall unter diesen Umständen elektro-negative Polarität erlange.

im großen Maassstabe, und dessen Anion wird in verhältnißmässig bedeutenden Quantitäten entbunden; daher der starke, durch Blitzschläge entwickelte Geruch. Die Aussage der Einen, daß derselbe schweflicht, und die Behauptung von Anderen, daß er phosphorähnlich sey, können beide wahr seyn; denn ich habe häufig bemerkt, daß wenn die durch die Elektrolyse des Wassers entbundene gasförmige Substanz bedeutend in einem Gefäße angehäuft wird, dieselbe etwas stechend riecht, und daß der Geruch mehr phosphorartig erscheint, wenn man das riechende Princip mit Luft verdünnt. Nun weiß Jedermann, daß das vulgäre Urtheil alles als schweflicht bezeichnet, was das Geruchsorgan stechend afficirt. Kommt die durch den Blitz entbundene riechende Substanz concentrirt in die Nähe des Beobachters, so wird dieser von der Wahrnehmung eines Schwefelgeruches reden, wenn aber mit viel Luft verdünnt, von denjenigen eines phosphorartigen. Aus Gesagtem folgt auch, daß, je näher wir dem Orte sind, wo das Blitzphänomen stattfindet, um so stechender der wahrgenommene Geruch seyn wird.

Eine wichtige Frage muß ich noch erheben, bevor ich diese Abhandlung schliesse. Ist der von mir vorausgesetzte Elektrolyt in der Luft vorhanden unabhängig von dem in ihr sich befindenden Wasserdampf, oder wird er in sie durch letzteren geführt? Diese Frage kann natürlich einzig nur auf dem Wege der Erfahrung beantwortet werden, und ich habe bis jetzt noch nicht die Zeit gehabt, die für die Lösung dieses Problems erforderlichen Versuche anzustellen. Würde der elektrolytische Körper durch das Wasser der Atmosphäre zugeführt werden, so müßte, unter sonst gleichbleibenden Umständen, mit dem Feuchtigkeitszustande der letzteren auch die Intensität des elektrischen Geruches wechseln, der sich an ausströmenden Spitzen entwickelt; und gar kein Geruch dürfte entbunden werden, wenn aus diesen die Elektricität in vollkommen wasserfreie Luft überginge.

Eben so wenig könnte dann natürlich auch in trockner Luft Platin oder Gold negativ polarisirt werden. Ich brauche kaum zu sagen, daß, je nachdem das Experiment die Frage beantwortet, die Lösung von Problemen neuer und höchst wichtiger Art dem Physiker als Aufgabe sich stellt. Denn welchen weit ausgehenden Vermuthungen würde nicht die Thatsache Raum geben, daß in einem Gemenge von reinem Sauerstoff und Stickstoff das polarisirende und riechende Princip sich erzeugte ¹⁾?

Wie nun dem aber auch seyn mag, das Vorhandenseyn des fraglichen Elektrolyten im Wasser und in der Luft, den auf der Erdoberfläche am meisten verbreiteten Substanzen, kann kaum fehlen, eine wichtige Bedeutung zu haben, und es dürfte dieser Körper in dem Haushalte der belebten, wie unbelebten Natur eine große Rolle spielen; namentlich aber bei den elektrischen Phänomenen unseres Planeten. Daß von dem Daseyn einer solchen Verbindung die Physiker und Chemiker bis jetzt nichts geahnt haben, beweist nichts gegen die Richtigkeit der von mir aufgestellten Ansicht. Hat doch ein sehr materieller Körper zwanzig Jahre lang die geschicktesten Analytiker getäuscht, und sie zu der Annahme veranlaßt, er sey homogen, während nach der heutigen Erfahrung derselbe in nicht unbedeutender Quantität von einer fremdartigen Substanz begleitet ist. Denken wir uns, der fragliche Elektrolyt sey verhältnißmäßig nur in kleinen Mengen im Wasser und der Luft verbreitet, und dessen Elemente durch eine sehr bedeutende Affinität vereinigt, und setzen wir voraus, der elektrolytische Körper sey in vielen Beziehungen dem Wasser sehr ähnlich, so ist leicht begreiflich, warum bis jetzt unsere chemischen Reagentien uns die Existenz der in Rede stehenden Substanz nicht nachgewiesen haben.

1) Auch ist von großer Wichtigkeit durch Versuche zu bestimmen, ob Wasser, auf synthetischem Wege gebildet, das riechende Gas bei der Elektrolyse entbindet.

Damit übrigens über den in dieser Abhandlung besprochenen Gegenstand helles Licht und vollständige Gewissheit komme, ist vor allem nothwendig, daß die riechende Substanz isolirt und in merklicher Menge dargestellt werde. Dieser Zweck läßt sich vor der Hand nur dadurch erreichen, daß man mit Hülfe der bewundernswürdigen Grove'schen Säule Wasser in möglichst großen Quantitäten elektrolysire. Der hiebei erhaltene Sauerstoff wird gesondert aufgefangen, und das mit ihm vermengte riechende Princip durch geeignete Mittel abgetrennt. Vielleicht eignet sich zu diesem Behufe am besten das Quecksilber ¹⁾).

Ich schliesse diese Arbeit mit dem Ausdrucke des Wunsches, daß die Physiker und Chemiker, welche geneigt sind, mit mir die oben besprochenen Erscheinungen weiter zu verfolgen, sich in den Besitz eines Grove'schen Apparats setzen möchten; denn nur durch einen solchen ist es mir möglich geworden, diejenigen Thatfachen zu ermitteln, von denen die erste Abtheilung dieses Aufsatzes handelt. Grove's Säule wird, ich bin dessen fest überzeugt, in einer nahen Zukunft auf dem Gebiete der Chemie zu Entdeckungen führen, wenigstens eben so glänzend, als diejenigen waren, mit welchen der große britische Naturforscher die Wissenschaft im Anfange unseres Jahrhunderts bereicherte.

Basel, d. 8. April 1840.

- 1) Möglich ist, daß das riechende Gas durch Druck zu einer Flüssigkeit sich verdichten lasse. In diesem Falle könnte die Trennung des Sauerstoffs von unserem neuen Körper durch mechanische Mittel bewerkstelligt werden. An diese Bemerkung knüpfe ich noch den Vorschlag, das riechende Princip *Ozon* zu nennen, wenn es sich bei ferneren Untersuchungen entweder als ein elementarer oder zusammengesetzter Salzbildner verhalten sollte.