

ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

Bd. II.

ERGÄNZUNG.

St. 3.

I. Ueber die Volta'sche Gasbatterie. Versuche, um die Ursache ihrer Wirkung und ihre Anwendung auf Eudiometrie zu ermitteln; von W. R. Grove.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. in einem besonderen Abzuge aus den
Phil. Transact. 1843, pt. II, p. 91.)

Im *Philosophical Magazine* für December 1842 gab ich Nachricht von einer Volta'schen Batterie, die als wirkende Bestandtheile Gase enthielt und Wasser durch seine Bildung zersetzte ¹⁾).

Die in diesem Aufsatz beschriebene Batterie bestand aus einer Reihe von Röhren, worin Platinstreifen, überzogen mit pulverförmig niedergeschlagenem Platin, enthalten waren. Die Streifen gingen durch die oberen, mit Kitt verschlossenen Enden der Röhren, deren unteren Enden offen waren. Die Röhren standen paarweise in Gefäßen mit verdünnter Schwefelsäure, und von jedem Paar war die eine Röhre mit Sauerstoffgas, die andere mit Wasserstoffgas in solcher Menge gefüllt, daß das Platin noch die verdünnte Säure berührte. Das Platin in dem Sauerstoff des einen Paares war metallisch verbunden mit dem Platin im Wasserstoff des nächsten, und solchergestalt wurde eine Volta'sche Reihe von 50 Paaren gebildet.

Mit dieser Batterie wurden folgende Wirkungen erhalten: — 1) Ein Schlag, den fünf sich anfassende Personen fühlen konnten; — 2) Herumschleudern der Nadel eines mäßig empfindlichen Galvanometers, und endlich 60° bleibende Ablenkung derselben; — 3) bedeutende

1) Dieser Aufsatz findet sich in den Ann. Bd. 58, S. 202.

Divergenz eines Goldblatt-Elektroskops; — 4) zwischen Kohlenspitzen ein heller, bei vollem Tageslicht sichtbarer Funken; — 5) Zersetzung von Jodkalium, Chlorwasserstoffsäure und angesäuertem Wasser. Die Gase aus dem zersetzten Wasser wurden gesammelt und verpufft; sie entwickelten sich in den von der chemischen Theorie geforderten Richtungen, innerhalb der ganzen Kette der Wasserstoff in der einen Richtung, der Sauerstoff in der entgegengesetzten. Mit destillirtem Wasser, statt des gesäuerten, in den Zellen waren die Wirkungen ähnlich, doch schwächer.

Diese an sich schon klaren und entscheidenden Wirkungen wurden durch Gegenversuche, z. B. durch Umkehrung mittelst Vertauschung der Gase etc., fernerweitig bestätigt; doch brauche ich sie hier wohl nicht zu specificiren, da die elektrischen Wirkungen der mit Sauerstoff und Wasserstoff geladenen Gasbatterie seit der Veröffentlichung jenes Aufsatzes wiederholentlich bestätigt worden sind. Ich gab ferner an, dafs wenn Kohlensäure und Stickstoff statt des Sauer- und Wasserstoffs genommen würden, keine Volta'schen Effecte zum Vorschein kämen; dafs auch Sauerstoff und Stickstoff keine Wirkung gäben, dafs aber Wasserstoff und Stickstoff einen Volta'schen Strom hervorbrächten, welchen ich von der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der in der Lösung befindlichen atmosphärischen Luft ableitete. Diese Ansicht wird durch den gegenwärtigen Aufsatz fernerweitig bestätigt werden.

Den von dieser Batterie erzeugten Strom erklärte ich aus einer gleichen, aber der Art noch entgegengesetzten chemischen Synthesis, die in den abwechselnden Röhren an den Berührungspunkten des Gases, der Flüssigkeit und des Platins stattfindet, wobei der pulverförmige Platinüberzug ¹⁾ den Nutzen habe, dafs er die Anzahl

1) Wegen der Darstellung dieses siehe Smee's Aufsatz im *Phil. Mag.* 1840, April. (Ann. Bd. 61, S. 593, Anmerkung.)

dieser Berührungspunkte vergrößere, indem er durch Capillarattraction die Flüssigkeit an den Platinplatten heraufzieht.

Der Punkt, der mir damals am wichtigsten vorkam, war das in der fünften Wirkung gegebene schöne Beispiel einer Correlation von Naturkräften; wo Gase durch ihre Vereinigung und Flüssigwerdung eine Kraft übertragen, die fähig ist eine ähnliche Flüssigkeit zu zersetzen und deren Bestandtheile in Gas zu verwandeln. Wärme, chemische Action und Elektricität befinden sich hier in Durchdringung und gegenseitiger Abhängigkeit.

Der zu obigen Versuchen angewandte Apparat ward aus einigen gerade in meinem Laboratorium vorrätigen Röhren zusammengesetzt, und eignete sich nicht zu einer genauen Messung der absorbirten Gasvolumen oder zum Beweise, daß Faraday's Gesetz der festen Elektrolyse bei der Gasbatterie keine Ausnahme erleide. Seit der Abfassung jenes Aufsatzes habe ich, nach einigen fehlgeschlagenen Versuchen, Apparate construirt, durch welches ich im Stande war, dieses Gesetz zu bestätigen, und meine Untersuchungen auf die Natur der Volta'schen Gaswirkung auszudehnen. Ich fühlte mich um so mehr berufen, meine Versuche über diesen Gegenstand zu vervielfältigen, als von einem Elektrochemiker, vor dessen Meinung ich viele Achtung hege, ein Brief über die Gasbatterie veröffentlicht worden, worin die Wirkung derselben einer ganz anderen Ursache zugeschrieben wird, als ich angegeben habe.

Bald nach dem Erscheinen meines ersten Aufsatzes erhielt ich einen Brief von Hrn. Schönbein, der seitdem der Hauptsache nach gedruckt worden ist ¹⁾). Schönbein spricht daselbst die Meinung aus, daß in der Gasbatterie der Sauerstoff nicht unmittelbar zur Erzeugung des Stromes beitrage, sondern daß dieser durch Verbindung des Wasserstoffs mit Wasser hervorgebracht werde.

1) *Phil. Mag.* 1843, März, p. 165. (Ann. Bd. 58, S. 361.)

Kürzlich habe ich von andern Physikern eine ähnliche Meinung äußern gehört, allein ich kann ihr nicht beipflichten, muß vielmehr auf der in meinem ersten Aufsatz ausgesprochenen beharren. Die Gründe dazu wird man auf den folgenden Blättern finden.

Was die Apparate betrifft, so werde ich drei Formen der Gasbatterie beschreiben, mit deren beiden ersten ich alle meine Versuche angestellt habe; die letzte fiel mir erst während des Schreibens dieser Abhandlung bei. Bis jetzt habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt, sie zu prüfen ¹⁾, allein sie scheint mir von allen die beste zu seyn, obwohl ohne Zweifel bald vorzüglichere werden erfunden werden.

Fig. 3, Taf. III, stellt eine dieser Formen vor; *abcd* ist eine weitmündige Glasflasche, worin ein hölzerner Stöpsel *ab* mittelst angesetzter Korkstücke dicht schließt. Dieser Stöpsel hat zwei Löcher zur Aufnahme der fest darin eingekitteten Röhren *o* und *h*, deren Weite eine solche ist, daß *h* doppelt so viel faßt als *o*. Fig. 4 zeigt den hölzernen Deckel im Grundriß; das Stück *f* kann nach Belieben abgenommen werden, um eine Röhre zur Ladung des Apparats mit Gas hineinzuführen; *pr*, *p'r'* sind wohlplatinirte Platinstreifen, etwas gekrümmt wie eine Käseschaufel (*cheese scoop*), um sie mitten in der Röhre aufrecht hinzustellen, und genietet oder geschweißt an dicke Platindrähte, die hermetisch in das Glas eingeschmolzen sind und bei *g*, *g* in messingenen Quecksilbernäpfen enden. Das Laden dieser Batterie geschieht, indem man sie zunächst umkehrt, so daß sich die Röhren mit der Flüssigkeit füllen; nach Wiederaufrichtung führt man die Gase aus einer Blase mittelst einer gekrümmten Röhre in die Röhren. Fig. 3 stellt den Apparat als geladen und zum Gebrauche fertig dar, und Fig. 5 zeigt eine Batterie von fünf so geladenen Zellen.

Der Vorzug dieser Form vor der, welche ich sogleich

1) Siehe die Nachschrift.

beschreiben werde, besteht in der Leichtigkeit, mit welcher die Röhren mit Flüssigkeit gefüllt werden, ohne dafs man nöthig hat, die Elektrolyten mit den Fingern zu berühren. Andererseits hat sie den Nachtheil, dafs es schwer hält, die Gase nach dem Versuch zu untersuchen, ja dafs dies während der Versuche ohne Aenderung des Elektrolyten unmöglich ist, da man, um die Gase zu untersuchen, den ganzen Apparat in einem Wassertrog umkehren, und, während die Flasche nebst den Enden der Röhren unter Wasser sind, den Deckel mit seinen Röhren abnehmen mufs.

Fig. 6, Taf. III, stellt eine Zelle der zweiten Form dar; *b, c, d, e* ist ein gläserner oder irdener Kasten, wie man gewöhnlich zu den äufseren Zellen der Salpetersäure-Batterie anwendet. Die Röhren sind in Holzstücke *a b, a c* eingekittet, und können einzeln mit ihrem Holze abgenommen werden, wie Fig. 7 zeigt. An der Oeffnung *aa* ist gerade so viel Raum, um einen Finger hineinstecken, damit die Mündung der einen oder anderen Röhre zu verschliessen, und sie aus dem Apparat zu heben. In dieser Figur ist das Platinblech, statt an einem in das Glas eingeschmolzenen Draht befestigt zu seyn, um den Rand der Röhre zurückgebogen, und die Verbindung geschieht, statt des Quecksilbernapfs, durch eine Schraube. Dieser Theil der Vorrichtung kann indess mit dem des anderen Apparats vertauscht, oder nach Belieben verändert werden. Diesen Apparat habe ich in Praxis weit bequemer gefunden, als den ersten, da es leicht ist, jede der Röhren heraus zu nehmen, sie mit Gas zu füllen, das Niveau des Wassers erforderlichenfalls zu ändern, das Gas in den Röhren zu untersuchen oder zu vertauschen. Andererseits hat er den Nachtheil, zur Eintauchung der Röhren in den Elektrolyten einen Finger zu erfordern, was, wenn der Elektrolyt einen strengen Charakter hat, unangenehm und selbst schädlich seyn kann. Fig. 8 zeigt eine Batterie von fünf solchen Zellen, ge-

laden mit Sauerstoff und Wasserstoff, und verbunden mit einem Voltameter (Fig. 9), dessen Röhren von gleicher Größe sind wie die der Batterie.

Bei der zuletzt beschriebenen Form (Fig. 6 und 8, Taf. III) waren alle Röhren nahezu von gleicher Form, wie ich sie mir verschaffen konnte; jede faßte etwa 1,5 Kubikzoll. Bei der ersten Form (Fig. 3 und 5) faßte das Stück *or* der engeren Röhre 1,25 Kubikzoll, und das Stück *hr'* der weiteren Röhre 2,5 Kubikzoll. Ein Theil des Apparats, mit dem ich arbeitete, war von mir für das *London Institution* angeschafft worden; ein anderer gehörte Hrn. Gassiot, der ihn gütigst zu meiner Verfügung stellte. Hätte ich diese werthvolle Hülfe nicht gehabt, so wäre ich genöthigt gewesen, alle meine Versuche in einem viel kleineren Maafsstabe anzustellen; sie würden mehr Zeit gekostet haben und dennoch lange nicht so genügend ausgefallen seyn.

Wie schon gesagt, fiel mir während der Abfassung dieses Aufsatzes eine dritte Form ein, welche ich in manchen Beziehungen für vortheilhafter halte als jede der beiden vorhergehenden. Da einige Zeit verstreichen kann, ehe ich selbst mit ihr zu experimentiren vermag, so will ich sie zum Nutzen Derer, die in anderer Lage sind, hier beschreiben. Fig. 10, Taf. III, zeigt eine Zelle derselben; *aa* ist eine dreihalsige Woulfe'sche Flasche. Der mittlere Hals ist durch einen Glasstöpsel *b* verschlossen, in den anderen stecken zwei Glasröhren *o* und *h*, die mittelst angeschmolzener und auswärts abgeschliffener Glaskragen (*cc*, Fig. 11) genau schliessen. Das Platin ist oben hermetisch in die Röhren eingeschmolzen, und letztere können in ähnlicher Weise wie Fig. 3 geladen werden. Taucht man diesen Apparat in einen Wassertrog, so kann man jede Röhre ablösen und ihren Gasinhalt gesondert untersuchen; allein sein Hauptvortheil ist, daß man ihn, durch schwaches Einfetten des Stöpsels und der Kragen, vollkommen luftdicht machen kann, was aus

Gründen, die weiterhin einleuchten werden, sehr wesentlich ist. Da überdies der Apparat gänzlich aus Glas und Platin besteht, so können, ohne Nachtheil für denselben und ohne fremdartige Stoffe einzuführen, concentrirte Säuren, alkalische oder andere ätzende Lösungen als Elektrolyte angewandt werden.

Bei den sogleich zu beschreibenden Versuchen wurden die Resultate gewöhnlich durch chemische Action ermittelt, durch Elektrolyse entweder von Jodkalium oder von Wasser. Ich hatte ein sehr empfindliches astatisches Galvanometer zu meiner Verfügung, fand dasselbe aber durch locale Actionen so gestört, dafs in jedem Fall eine Reihe von Probeversuchen nöthig war, um die wahre Action der Batterie von den zufälligen Strömen zu sondern. Ungeachtet aller darauf verwandten Mühe waren die Resultate weniger scharf und zuverlässig, als die mit dem Jodid erhaltenen.

Ich mufs hier auch sagen, dafs während die in meinem ersten Aufsatz beschriebene Batterie, bei Ladung mit Sauerstoff, Wasserstoff und verdünnter Schwefelsäure, das Wasser nicht eher merklich zersetzte, als wenn sie aus 26 Zellen bestand, die neue, wegen ihrer besseren Gröfse und Einrichtung, bei derselben Ladung, schon mit 4 Zellen diese Zersetzung hervorbrachte, und eine einzige Zelle schon das Jodkalium zerlegte.

Versuch 1. — Zehn Zellen, geladen bis zu einem gewissen Zeichen auf der Röhre mit verdünnter Schwefelsäure von 1,2 spec. Gew., Sauerstoff und Wasserstoff wurden mit einem eingeschalteten Voltameter ¹⁾ zur Bat-

1) Diese Versuche wurden mit der Batterie Fig. 5, Taf. III, angestellt, allein um die Volume der Gase deutlicher zu zeigen ist die zweite Form in Fig. 8 und 9 abgebildet. Das hierbei angewandte Voltameter hat Elektroden von feinem Platindraht, ein Viertelzoll lang. Vermöge der Natur der Gasbatterie ist es schwer, die wirksame Fläche der Platten anzugeben. Bei gewöhnlichen Batterien habe ich gefunden und vor einiger Zeit angegeben, dafs zu quantitativen Effecten

terie geschlossen, wie in Fig. 8 und 9, Taf. III, und 36 Stunden stehen gelassen. Am Ende dieser Zeit waren 2,1 Kubikzoll Knallgas im Voltameter entwickelt. In jeder der Wasserstoff-Röhren der Batterie war die Flüssigkeit um 1,5 Kubikzoll gestiegen, in den Sauerstoff-Röhren um 0,7 Kubikzoll, zusammen also um 2,2 Kubikzoll. Es war also in den Batterie-Röhren 0,1 Kubikzoll Wasserstoff mehr verschwunden, als im Voltameter entwickelt worden.

Dieser Versuch wurde mehrmals im Allgemeinen mit demselben Erfolg wiederholt. In nachstehender Tafel gebe ich einige derselben.

In der Batterie absorbiert		Im Voltameter entwickelt		Zeit.	Zahl der Zellen.
Sauerstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Wasserstoff.	Stunden.	
0,7 Kbzell.	1,4 Kbzell.	0,7 Kbzell.	1,4 Kbzell.	36	10
0,5	1,2	0,5	1,1		
0,6	1,4	0,6	1,3		
0,6	1,3	0,5	1,2		
0,6	1,4	0,6	1,3		
		Mittel			
0,6	1,34	0,58	1,26		

Allgemein läßt sich bei diesen Versuchen bemerken, daß der im Voltameter entwickelte Wasserstoff etwas mehr als das doppelte Volum des Sauerstoffs beträgt, und daß außerdem noch eine Quantität Wasserstoff in der Batterie verschwunden ist. Was den Ueberschuß des Wasserstoffs im Voltameter betrifft, so ist er, wie alle Galvaniker wissen, immer bei der Elektrolyse des Wassers zu beobachten, und wird von Faraday der leichteren Löslichkeit des Sauerstoffs und dessen Streben zur Bildung von oxydirtem Wasser zugeschrieben ¹⁾. Allein bei den obigen Versuchen haben wir in der Batterie ei-

die Elektroden von gleicher Größe mit den Platten der Batterie seyn müssen. (Es schadet aber auch nicht, wenn sie größer sind. *P.*)

1) Experimental - Untersuchungen, §§. 716 und 717. (Annal. Bd. 33, S. 321.)

nen noch größeren Ueberschuß an absorbirtem Wasserstoff. Dieß Resultat hatte ich aus früheren Versuchen erwartet. Bei einem derselben erhielt ich mit Röhren, die abwechselnd mit Wasserstoff und Wasser geladen waren, eine Volta'sche Action, und ich schrieb dieselbe der Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der gelösten atmosphärischen Luft zu ¹⁾. Angenommen für den Moment, diese Erklärung sey richtig, so haben wir in einer mit Sauerstoff und Wasserstoff geladenen Gasbatterie nach der Schließung drei besondere Volta'sche Actionen: Erstens als hauptsächlichste die Action der Gase in den Röhren auf einander durch das Mittel des Elektrolyten, d. h. eine Wirkung, bei welcher die den Gasen ausgesetzten Theile $p q$, $p' q'$ (Fig. 6) des Platins die wirksamen Platten sind. Zweitens eine Action zwischen dem Wasserstoff bei $p' q'$ und der gelösten Luft in der Nähe des eingetauchten Theils der Platte $p r$; sie würde den allgemeinen Strom unterstützen, aber den Wasserstoff außer Verhältniß vermindern. Drittens eine locale Action zwischen dem Wasserstoff bei $p' q'$ und der Luft in der Lösung rings um den Theil $q' r'$; diese würde nichts zu dem allgemeinen Strom beitragen, aber ebenfalls den Wasserstoff verringern. Da die letztere ganz unabhängig ist von der allgemeinen Wirkung, so konnte sie dadurch bestimmt werden, daß eine einzelne, ähnlich wie die Batterie geladene Zelle ungeschlossen wie Fig. 3, Taf. III, hingestellt wurde; in einer solchen Zelle fanden sich innerhalb 24 Stunden etwas mehr als 0,1 Kubikzoll Wasserstoff absorbirt.

In einigen Fällen war die Flüssigkeit in den verschiedenen Wasserstoff-Röhren der Batterie zu ungleicher Höhe gestiegen, besonders bei der Batterie Fig. 6, Taf. III. Erst vor einiger Zeit entdeckte ich die Ursache hievon. Ich will nicht alle meine Muthmaßungen aufzählen, sondern nur die anführen, welche sich als richtig bewies.

1) *Phil. Mag. Dec. 1842, Exp. 11.* (Ann. Bd. 58, S. 204.)

Da der Hauptunterschied bei dem Gebrauch der beiden Batterien (Fig. 3 und 6) in der Einführung des Fingers besteht, so kam ich auf den Gedanken, die Hände meines Gehülfen, der mit verschiedenen Manipulationen beschäftigt war, möchten beim Einsetzen der Röhren in die Zellen (Fig. 6) geringe Antheile fremder Stoffe, besonders Metalle, in den Elektrolyten bringen, und somit eine locale Action veranlassen. Diese Ansicht bestärkte sich mir, als ich häufig Kupfer auf einige der eingetauchten Theile des Platins abgelagert fand, und wo dieß geschehen war, zeigte sich in der Regel ein Ueberschuß an absorbirtem Wasserstoff. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, unternahm ich den

Versuch 2. — Vier Zellen, geladen mit einer Lösung von Kupfervitriol, wurden zur Batterie geschlossen. Nach 24 Stunden war die Flüssigkeit in den Sauerstoff- und Wasserstoff-Röhren dreier Paare zu gleicher Höhe aufgestiegen, allein bei dem vierten Paare hatte sich die Flüssigkeit in der Wasserstoff-Röhre mehr als doppelt so hoch als in einer der andern erhoben, und zugleich war das Platin in dieser Röhre vom Wasserspiegel abwärts ganz mit metallischem Kupfer bekleidet. Offenbar hatte eine schwache Fällung auf dieses Platin begonnen, aus irgend einem örtlichen Umstand, der in dieser Zelle einen geringeren Widerstand als in den übrigen bewirkte, es hatte sich ein örtlicher Strom eingestellt, Wasserstoff und Kupfer hatten als Volta'sche Kette gewirkt, und frisches Kupfer war beständig auf Kosten des Wasserstoffs desoxydirt. Die Erscheinung ist vollkommen derjenigen analog, welche man bei der gewöhnlichen Kupfervitriol-Batterie beobachtet, wenn sich etwas Kupfer auf das Zink ablagert; es stellt sich dann ein örtlicher Strom ein, welcher das Zink zerfrisst, ohne etwas zu dem allgemeinen Strom beizutragen (vielmehr diesen schwächt, *P.*).

Ich bin hier so umständlich gewesen, um die Punkte in der Wirkung dieser Batterie zu erklären, welche von

dem Gesetz der festen Elektrolyse oder hier vielmehr Elektrosynthese, Ausnahmen zu machen scheinen. Im Allgemeinen war die aequivalente Wirkung der Batterie sehr schön. Bei 50 Zellen in Thätigkeit zeigte sich in dem Steigen der Flüssigkeit in allen Zellen nur ein unbedeutender Unterschied, und das Steigen des Gases in dem Voltameter schien so direct proportional zu seyn, dafs ein mit der Volta'schen Batterie nicht vertrauter Beobachter gesagt haben würde, die Gase aus den äufseren Zellen der Batterie würden durch die Drähte in das Voltameter geführt; und wäre diefs die zuerst erfundene Volta'sche Batterie gewesen, würde wahrscheinlich die Theorie ihrer Wirkung so gelaute haben.

In meinem ersten Aufsatz betrachtete ich als Punkte der Volta'schen Action diejenigen, wo sich Flüssigkeit, Gas und Platin berühren, und eben um die Zahl dieser Punkte zu vermehren, wandte ich platinirtes oder schwammförmiges Platin an. In der That mufs ich auch aus dem, was ich seither beobachtet habe, stark bezweifeln, ob ich irgend einen Erfolg gehabt haben würde, wenn ich glattes Platin angewandt hätte. Die beim letzten Versuch erwähnte örtliche Wirkung machte mich jedoch begierig zu ermitteln, ob die hauptsächlichsten Wirkungspunkte in der That die seyen, welche ich anfänglich dafür gehalten, oder ob die Gase erst gelöst, und dann elektrosynthetisch mit dem eingetauchten Theil des Platins verbunden würden, ob z. B. die wirksamen Theile der Platten die Theile $p q$ und $p' q'$ (Fig. 6) oder $q r$ und $q' r'$ seyen. Zu dem Ende stellte ich folgenden Versuch an:

Versuch 3. — Ich construirte eine Batterie von fünf Zellen, in welchen das Platin nur bis zur halben Höhe der Röhre hinaufreichte (Fig. 12, Taf. III), und lud sie so weit mit Sauerstoff und Wasserstoff, dafs die Flüssigkeit eben die Enden des Platins bedeckte. In diesem Fall haben wir nur die eingetauchten Theile $q r$, $q' r'$ des Platins, und können die Wirkung der Gase untersuchen,

welche gelöst sind und vor ihrer Lösung nicht vom Platin afficirt werden. Die so geladene Batterie gab eine sehr unbedeutende Wirkung; sie zersetzte Jodkalium nicht, wirkte indeß noch auf ein sehr empfindliches Galvanometer. Als aber etwas Gas hinzugesetzt wurde, so daß das Platin in die Gasatmosphäre hineinreichte, wurde ein bedeutender Strom entwickelt, so daß ein einzelnes Paar das Jodid zersetzte.

Als ferner die Batterie Fig. 12 so geladen wurde, daß der Wasserspiegel unter dem oberen Rand des Platins lag, und man nun die Enden zur Kette schloß, stieg in beiden Röhren die Flüssigkeit, bis sie in der Wasserstoff-Röhre den Gipfel des Platins erreicht hatte, und nun hörte das Steigen auf. Dieser Versuch entscheidet die Frage in Betreff, was als wirkender Theil der Batterie zu betrachten ist, aber er entscheidet nicht positiv, ob Lösung und Elektrolyse gleichzeitig oder successive geschehen, da man sagen kann, selbst die von mir als entblößt betrachteten Theile des Platins seyen mit einer Flüssigkeitsschicht bedeckt gewesen. Für jetzt nehme ich Anstand hierüber eine entscheidende Meinung auszusprechen; mein erster Gedanke war, daß es hier gleichsam drei Reihen von Contactpunkten gäbe, allein ich habe keinen Versuch ersinnen können, um dieß entschieden nachzuweisen ¹⁾.

Ich suchte nun die Analogie dieser Batterie mit der gewöhnlichen Volta'schen fernerweitig festzustellen, d. h. in wie weit die Wasserstoff-Röhre als analog der Platte von Zink oder einem anderen oxydirbaren Metall an der Anode zu betrachten sey. Dieß zeigte sich schön aus

Versuch 4. — Hierbei war ein Paar mit Sauerstoff und Wasserstoff geladen, und ein zweites in der einen

1) Wenn ein Gemeng von Sauerstoff- und Wasserstoffgas in Einer Röhre der Gasbatterie über destillirtem Wasser aufgefangen wurde, habe ich zuweilen bemerkt, daß die Gase auf Zusatz von etwas Schwefelsäure rasch verschwanden.

Röhre mit Wasserstoff und in der andern bloß mit verdünnter Schwefelsäure. Als ich, wie in Fig. 13, den Wasserstoff der zweiten mit dem Sauerstoff der ersten, und die Flüssigkeit der zweiten mit dem Wasserstoff der ersten metallisch verband, stiegen vom Platin Gasblasen auf, die sich, wie ich vermuthet hatte, als Wasserstoff ergaben. Kurz, während bei eingetauchten Platin-Elektroden vier Paare zur Wasserzersetzung erforderlich waren, so war hier, da sich das Platin in der Wasserstoff-Atmosphäre wie eine oxydirbare Anode verhielt, ein einziges Paar hinreichend das Wasser zu zersetzen, gerade wie ein einziges Paar einer gewöhnlichen Batterie das Wasser mit einer Anode von Kupfer zersetzt.

Da mich die Salpetersäure-Batterie, die ich zuerst i. J. 1839 beschrieb, den Werth der stark oxydirten Säuren und der Hyperoxyde als Volta'sche Erreger kennen lehrte ¹⁾, so beschloß ich die Analogie der Gasbatterie mit den gewöhnlichen Volta'schen Batterien weiter zu treiben und Salpetersäure als Elektrolyt in der ersten anzuwenden.

Versuch 5. — Deshalb lud ich in einer Batterie die Röhren abwechselnd mit Wasserstoff und Salpetersäure, die nur so weit verdünnt war, um die hölzernen Theile des Apparats gegen ihre Angriffe zu schützen. Bei dieser Anordnung fanden sich drei Zellen als hinreichend zur Wasserzersetzung; die Analogie hielt hier also Stich, indem das Wasserstoffgas die Salpetersäure eben so zersetzte, als es der freiwerdende Wasserstoff in den Metallbatterien thut.

Ich suchte nun die Wirkungen umzukehren, d. h. eine Batterie zu bilden, in welcher Sauerstoff das gasige Element wäre, und von einem Elektrolyt, der Verwandtschaft zu ihm besitzt, absorbirt würde.

Versuch 6. — Zu dem Ende lud ich in einer Bat-

1) *Phil. Mag.* Mai und October 1839, p. 389 und 290. (*Annalen* Bd. 48, S. 300.)

terie von zehn Zellen die eine Reihe der Röhren mit Sauerstoff und die anderen mit einer Lösung von Eisenvitriol. Diese Batterie zersetzte Jodkalium, vermochte aber nicht Wasser zu zerlegen. Die Röhren, welche die Vitriollösung enthielten, repräsentirten die Wasserstoff-Röhren der gewöhnlichen Gasbatterie. Die vom Wasserstoff und Eisenoxydul bewirkte Volta'sche Action war indeß nur temporär ¹⁾. Nach wenigen Stunden erlosch sie, kein Jodid ward mehr zersetzt, und die Flüssigkeit stieg nicht mehr wahrnehmbar in den Sauerstoff-Röhren. Bei Prüfung der Lösung mit Kaliumeisencyanid entstand ein blauer Niederschlag, zum Beweise des Daseyns von Eisenoxyd, allein der gröfsere Theil dieses letzteren war wahrscheinlich auf Kosten der atmosphärischen Luft gebildet.

Bei dem letzten und bei anderen Versuchen hatte ich beobachtet, dafs eine entschiedenere Wirkung erhalten wurde, wenn freier Wasserstoff allein zugegen war, als wenn freier Sauerstoff allein sich anwesend befand. In meinem früheren Aufsatz schrieb ich diess der in der Lösung vorhandenen atmosphärischen Luft zu, und dieselbe Erklärung nahm ich zu Anfange dieser Abhandlung an, allein ein neuerlicher Brief vom Dr. Schönbein veranlafste mich diesen Punkt näher zu erforschen.

Versuch 7. — Deshalb lud ich zwei Batterien, jede von zwei Zellen, in den abwechselnden Röhren mit Wasserstoff und verdünnter Schwefelsäure. Bei Prüfung mit Jodkalium gab jede Batterie bedeutende Wirkungen. Nun setzte ich eine dieser Batterie, sammt einem Napf mit Phosphor, in eine Schale mit Wasser, zündete den Phosphor an und stülpte ein grofses Glasgefäfs über das Ganze. Die Enddrähte der Batterie, durch dicke Ueberzüge von Kitt sorgfältig geschützt, gingen unter dem Rand dieses

1) Im Versuch 26 wird man sehen, dafs von Sauerstoff und einer Flüssigkeit (Ammoniak) ein *continuirlicher* Strom erhalten wird; der Sauerstoff giebt auch einen Strom mit einer Lösung von Cyan und wahrscheinlich mit manchen organischen Verbindungen.

Gefäßes durch das Wasser, dessen äußere Oberfläche mit Oel bedeckt war, um noch besser die Absorption der Luft zu verhüten. Dann wurden die Enddrähte mit einander verknüpft. Nach zwei Stunden, als der Sauerstoff der umgebenden Luft durch den Phosphor absorbirt worden war, wurde die Wirkung schwächer, hielt aber den ganzen Abend hindurch an. Am anderen Morgen jedoch gab die eingeschlossene Batterie nicht mehr die geringste Wirkung auf das Jodid; die Flüssigkeit war in den Wasserstoff-Röhren etwa 0,2 Kubikzoll gestiegen, sonst war kein Effect sichtbar.

Andrerseits gab eine danebenstehende Batterie, die in ähnlicher Weise geladen und sonst in jeder Hinsicht der ersteren ähnlich war, nur dafs sie der atmosphärischen Luft ausgesetzt blieb, eine sehr entschiedene Wirkung; an einem der Platinstreifen hatte sich gegen 0,3 Kubikzoll Wasserstoff entwickelt und Jodkalium war merklich zersetzt. In diesem Zustand wurden die beiden Batterien noch drei Tage lang stehen gelassen. Die Zersetzung und die Wasserstoffentwicklung hatten in der entblöfsten Batterie ihren Fortgang genommen, aber die eingeschlossene zeigte nichts von alledem, obwohl die Flüssigkeit in den Wasserstoff-Röhren etwas stärker, nämlich 0,1 Kubikzoll, gestiegen war. Nach diesen vier Tagen wurde die mit Stickgas erfüllte Glocke, welche die Batterie bedeckte, fortgenommen, und die Wirksamkeit der Batterie durch Jodkalium geprüft. Anfänglich zeigte sich keine Wirkung, allein nach 15 Minuten war schon eine schwache wahrnehmbar, die allmählig zunahm und nach zwei Stunden derjenigen gleich war, welche die Batterie gab, als sie zuerst der Luft ausgesetzt ward.

Diesen Versuch kann ich nicht anders als eine entschiedene Widerlegung der Ansicht betrachten, welche Wasserstoff und Wasser für die wirksamen Bestandtheile der Gasbatterie hält. Die Ansicht scheint mir daraus entsprungen zu seyn, dafs wir immer in einer sauerstoffhal-

tigen Atmosphäre arbeiten, und auch daraus, daß das Sauerstoffgas löslicher ist als das Wasserstoffgas ¹⁾). Leben wir in einer Atmosphäre von Wasserstoff, und wäre dieß Gas eben so löslich als der Sauerstoff, so würden zweifelsohne die umgekehrten Erscheinungen beobachtet werden. Eine Batterie, geladen mit Wasserstoff in den einen Röhren und mit gesäuertem Wasser in den andern, kommt anfangs an Wirkung nahe der Sauer-Wasserstoff-Batterie gleich, aber diese Wirkung nimmt rasch ab, während sie in der letzteren beständig ist. Selbst die gewöhnliche Wirkung der Gasbatterie, wenn sie mit Sauerstoff und Wasserstoff geladen ist, scheint mir hinsichtlich des eben erörterten Punkts unwiderleglich. Sieht man bei einer geschlossenen Batterie die Flüssigkeit in den Sauerstoff-Röhren genau in dem Verhältniß steigen, als Sauerstoffgas im Voltameter entwickelt wird, und sieht man andererseits in einer ähnlichen Batterie, die eben so geladen, aber ungeschlossen ist, nicht das geringste Steigen in einer der Röhren eintreten, so scheint es, als könne man unmöglich den Schluß ziehen, daß der Sauerstoff nichts mit dem Strom zu thun habe. Wir haben hier keine schwachen galvanoskopischen Wirkungen, sondern chemische Wirkungen, die einer genauen Messung fähig sind, deren Ausdehnung nur durch die Gröfse der Apparate beschränkt wird, und die den im Voltameter beobachtbaren Wirkungen äquivalent sind. Wenn andererseits nur Wasserstoff und Wasser die activen Elemente wären, was würde aus dem Wasserstoff? Verbände er sich mit dem Wasser, so würden wir hiedurch ohne Zweifel im Stande seyn, ein Wasserstoffsboxyd darzustellen ²⁾),

von

1) Die Tendenz des Sauerstoffs sich mit Platin zu verbinden mag auch von Einfluß seyn. Siehe De la Rive's verschiedene Versuche über diesen Gegenstand (Ann. Bd. 54, S. 378.).

2) Aus einem neueren Aufsatz des Dr. Schönbein (*Archiv. de l'électricité. No. 7, p. 73. — Ann. Bd. 58, S. 365.*) ersehe ich, daß er glaubt, es sey der Fall.

von dessen Bildung ich aber in der langen Reihe meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche nicht die geringste Anzeige wahrgenommen habe. Selbst wenn wir annehmen, die Wirkung des Sauerstoffs sey eine depolarisirende, wie es Dr. Schönbein glaubt, so läuft dieß auf eins hinaus, denn diese Depolarisation kann nur erklärt werden als vollzogen durch eine Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff, und wir könnten umgekehrt annehmen, diese Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff sey die Ursache des Stromes, und die Depolarisation geschehe in den Wasserstoff Röhren. Es scheint mir, daß die Wirkungen an der Anode und Kathode in gegenseitiger Abhängigkeit stehen. Die Sache scheint mir so klar, daß ich nicht in das Detail eingegangen seyn würde, hätte Dr. Schönbein nicht den erwähnten Brief veröffentlicht, und wäre die Ueberlegenheit des Wasserstoffs nicht schon beim ersten Blick so sehr auffallend.

Nachdem ich die Ursache der Wirkung der Gasbatterie bestätigt hatte, suchte ich sie auf andere Gase anzuwenden, und liefs daher Apparate von zehn Zellen mit solchen Gasen laden, die unlöslich genug waren, um eine für die Untersuchung hinlängliche Zeit in den Röhren zu verbleiben. Neben der Batterie von 10 Zellen war bei allen folgenden Versuchen auch eine einzelne Zelle mit denselben Gasen und demselben Elektrolyt geladen, aber ungeschlossen aufgestellt. Somit konnten denn, nachdem die Batterie einige Zeit geschlossen worden, durch den Vergleich der darin stattgehabten Veränderungen mit denen in der einzelnen und ungeschlossenen Zelle, die durch Lösung, locale Ströme oder andere Ursachen hervorgebrachten Wirkungen von denen der circulirenden Volta'schen Thätigkeit abgezogen werden.

Die folgenden Versuche gebe ich in der Ordnung, in welcher sie angestellt sind, begleitet von den nöthigen Erläuterungen. Wenn es nicht eigends anders erwähnt

wird, bestand der Elektrolyt aus verdünnter Schwefelsäure von 1,2 spec. Gew.

Versuch 8. — Eine Batterie, geladen mit *Sauerstoff* und *Stickstoffoxydul*, brachte keine Wirkung auf Jodkalium hervor. Bei Untersuchung am anderen Tage zeigte sich in den Sauerstoff-Röhren nichts gestiegen, dagegen hatte in den Stickstoffoxydul-Röhren, sowohl der Batterie als der ungeschlossenen Kette, ein Steigen von durchschnittlich 0,3 Kubikzoll stattgefunden.

Versuch 9. — *Sauerstoff* und *Stickstoffoxyd* gaben eine geringe Wirkung auf Jodkalium, die jedoch einige Minuten nach der Schließung aufhörte. Nach 24stündiger Schließung der Batterie war die Flüssigkeit in den Sauerstoff Röhren um nichts gestiegen; in den Stickstoffoxyd-Röhren hatte sich dagegen die Flüssigkeit durchschnittlich um 0,2 Kubikzoll gehoben. In der ungeschlossenen Kette war ein Steigen von gleichem Betrage eingetreten, und zuletzt geschlossen, gab sie nicht die leiseste Volta'sche Wirkung.

Versuch 10. — *Sauerstoff* und *ölbildendes Gas* zersetzten Jodkalium, aber etwas schwach. Noch nach 24stündiger Schließung zeigte sich eine Zersetzung, jedoch eine äußerst schwache. Zwei der Zellen wurden noch 15 Tage lang in Schließung erhalten, während eine dritte ungeschlossen daneben stand. Nach Verlauf dieser Zeit betrug das Steigen der Flüssigkeit in den

	der geschloss. Batterie.	der ungeschloss. Zelle.
Röhren mit Sauerstoff . . .	0,05 Kbz.	0,02 Kbz.
do. mit ölbildendem Gas	0,4 -	0,3 -
also anscheinend das Steigen vermöge Volta'scher Action in den Röhren mit Sauerstoff . . .		0,03 Kbz.
in denen mit ölbildendem Gas . . .		0,1 -

Diese Größen sind zu klein, als daß daraus irgend ein genügender Schluß rücksichtlich der zur Elektrolyse beitragenden Äquivalente dieser Gase abgeleitet werden

könnte, um so mehr als das Steigen der Flüssigkeit nicht ganz gleichförmig geschah und die Wirkung der Lösung gröfser war als die der Elektrolyse. Ich kann aus diesem Versuch keinen anderen Schlufs ziehen, als dafs die angewandten Gase einen sehr schwachen Volta'schen Strom erregen. Der Rückstand des Sauerstoffs und des ölbildenden Gases war unverändert.

Versuch 11. — *Sauerstoff* und *Kohlenoxyd* gaben eine beträchtliche Wirkung auf Jodkalium und schwache Anzeigen von Wasserzersetzung, denn an den Elektroden des eingeschalteten Voltameters erschienen einige Blasen. Die Wirkung war anhaltend und nach Verlauf von 15 Tagen war der Zustand der Röhren in der Batterie und in zwei danebenstehenden ungeschlossenen Zellen folgender:

		Steigen der Flüssigkeit in der	
		geschloss. Batterie.	ungeschloss. Zelle.
Beim Sauerstoff	. . .	0,12 Kbz.	0,02 Kbz.
- Kohlenoxyd	. . .	0,93 -	0,7 -
also anscheinend das Steigen vermöge Volta'scher Action			
in den Röhren mit Sauerstoff	0,1 Kbz.	
- - - - Kohlenoxyd	0,23 -	

Vor dem Laden der Batterie war das Kohlenoxyd sorgfältig durch Aetzkali von Kohlensäure befreit worden. Nach dem Versuch gab die Flüssigkeit einen geringen Niederschlag mit Kalkwasser, zum Beweise, dafs durch die Volta'sche Action Kohlensäure gebildet worden war. Das Steigen der Flüssigkeit in den verschiedenen Röhren war bei diesem Versuch gleichförmiger als bei dem vorhergehenden. Auch war die Wirkung entschiedener, und wenngleich gering, doch bestimmter. Denn wir haben das Verhältnifs 1 : 2,3, was, wenn wir die örtliche Wirkung des Sauerstoffs der gelösten Luft berücksichtigten, dem Verhältnifs 1 : 2, in welchem sich Sauerstoff und Kohlenoxyd verbinden, so nahe kommt, als man nur erwarten kann. Die Wirkung des Kohlenoxyds, obwohl

sehr schwach im Vergleich zu der des Wasserstoffs, ist doch viel bedeutender als die des ölbildenden Gases.

*Versuch 13*¹⁾. — *Sauerstoff* und *Chlor*. Anfangs sehr bedeutende Wirkung auf Jodkalium, die aber schon in der ersten Stunde abnahm und nach 24 Stunden ungemein schwach, kaum wahrnehmbar war. In den Chlor-Röhren war das Wasser ganz hinaufgestiegen, in den Sauerstoff-Röhren hatte es aber seinen Stand nicht geändert. Das Chlor war negativ gegen den Sauerstoff, oder anders gesagt, der Sauerstoff verhielt sich voltaisch zum Chlor, wie der Wasserstoff zum Sauerstoff. Da bei diesem Versuch der Wasserstand in den Sauerstoff-Röhren ungeändert blieb, so scheint es, als habe dieß Gas wenig mit der Action zu schaffen.

Versuch 14. — Ladung der abwechselnden Röhren einer Batterie mit *Chlor* und *verdünnter Schwefelsäure*. Die Wirkung war eben so beträchtlich als im Versuch 13, und auch eben so vorübergehend. An den Platinstreifen der Sauerstoff-Röhren erschienen ein Paar Gasblasen, doch zur Untersuchung in nicht hinlänglicher Menge. Da das Chlor bekanntlich für sich das Wasser, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Entwicklung von Sauerstoff, schwach zersetzt, so rührte die beobachtete Volta'sche Wirkung ohne Zweifel aus dieser Ursache her. Bei den verschiedenen mit Chlor angestellten Versuchen war anscheinend kein Angriff des Platins zu bemerken. Es giebt indeß ein so geringer chemischer Proceß zu Volta'schen Wirkungen Anlaß, daß die scheinbare Abwesenheit eines Angriffs nichts Entscheidendes hat. Die Chemiker geben an, das Platin werde nicht vom Chlor als Gas angegriffen, sondern nur, wenn es sich im Entstehungszustand befinde. Es ist jedoch nicht erwiesen, daß nicht in der Gasbatterie das Chlor im ersten Augenblick der Elektrosynthese hinsichtlich seiner chemischen Kräfte in einem analogen Zustande ist als dem sogenannten Ent-

1) Versuch 12 fehlt im Original.

stehungszustand, und daher können wir die Möglichkeit eines Angriffs auf das Platin nicht abläugnen. Dieser Umstand, verbunden mit seiner großen Löslichkeit und dem Vermögen der Wasserersetzung, macht das Chlor zu einem ungenügenden Element für die Klasse der durch die Gasbatterie entwickelten Actionen.

Brom, Chlor und Jod sind rücksichtlich ihrer Volta'schen Relationen im aufgelösten Zustande (wie ich glaube von Hrn. Schönbein und Hrn. Becquerel) schon früher untersucht, aber nicht im Gaszustande, oder, um mich vorsichtiger auszudrücken, im Uebergangszustand vom Gasigen in das Flüssige. Deshalb stellte ich den folgenden Versuch an.

Versuch 15. — Die einen Röhren wurden mit *gasigem Chlor*, die anderen mit Lösungen von *Brom* oder *Jod* gefüllt. Gegen beide verhielt sich das Chlor negativ, d. h. wie Sauerstoff gegen Wasserstoff.

Nun versuchte ich *Wasserstoff* mit verschiedenen Gasen, allein da es zunächst sehr schwierig (ich fand ganz unmöglich) war, bei Versuchen in größerem Maafsstabe die atmosphärische Luft vollkommen von der Lösung auszuschließen ¹⁾, so entstand jedesmal eine Volta'sche Action, und da mit einer Ausnahme (des Chlors) der Sauerstoff das kräftigste elektronegative Gas ist, so verdeckte die Wirkung der atmosphärischen Luft eine jede, die etwa von einem andern Gase hervorgebracht wurde ²⁾. Deshalb werde ich diese Versuche nicht im Detail beibringen, sondern nur zwei anführen, die mir aus weiterhin anzugebenden Gründen interessant scheinen.

1) Gase kriechen vermöge einer Art Endosmose durch Wasser. Vor einiger Zeit hielt ich ein Gefäß, welches durch eine Scheidewand aus porösem Thon in zwei Zellen getheilt war, zwei Monate über Wasser umgestülpt. Die Scheidewand war durch Capillaranziehung beständig naß, an ihrer einen Seite befand sich Sauerstoff, an der andern Wasserstoff. Nach Ablauf jener Zeit war das Wasser bedeutend gestiegen, und das Gas an beiden Seiten ließ sich verpuffen.

2) Siehe die Nachschrift.

Versuch 16. — *Chlor* und *Wasserstoff* geben, wie schon Hr. Schönbein vermuthete ¹⁾, sehr kräftige Wirkungen. Zwei Zellen zersetzen schon das Wasser zwischen Platinplatten. Diefs ist die kräftigste Gasbatterie ²⁾, aber, aus den beim Versuch 13 angegebenen Gründen, nicht die genügendste.

Versuch 17. — *Wasserstoff* und *Kohlenoxyd* wurden auf ihre Volta'schen Relationen untersucht. Der Wasserstoff war viel elektro-positiver als das Kohlenoxyd, oder vielmehr bildete mit dem Sauerstoff der gelösten Luft eine Verbindung, welche die entgegengesetzte Tendenz des Kohlenoxyds und der Luft überwältigte.

Versuch 18. — *Chlor* und *ölbildendes Gas* gaben eine sehr schwache Wirkung auf Jodkalium. Nach vier Stunden war bei der geschlossenen Batterie die Flüssigkeit in den das ölbildende Gas enthaltenden Röhren nicht höher gestiegen als bei einer ungeschlossenen Kette. Das Chlor war beinahe ganz von der Lösung absorbirt.

Versuch 19. — *Chlor* und *Kohlenoxyd* gaben sehr bedeutende Wirkungen. Zehn Zellen zersetzten Wasser. Wegen der ungemeinen Löslichkeit des ersteren Gases konnte aber das Aequivalentverhältniß nicht ausgemittelt werden.

Nun fiel mir ein, dafs, da Sauerstoff und Wasserstoff durch Elektrolyse aus dem Wasser entwickelt wer-

1) *Phil. Magaz.* März 1843 (Ann. Bd. 62, S. 220.).

2) Das Chlor kann hinsichtlich seiner Volta'schen Relationen als das Gegenstück vom Zink angesehen werden; beide zersetzen das Wasser, allein das erstere entwickelt Sauerstoff, das letztere Wasserstoff. Eine Röhre der Gasbatterie, geladen mit Chlor und gesäuertem Wasser als Elektrolyt, bildet mit Zink als positivem Element eine Combination, von welcher ein einziges Paar schon Wasser zersetzt. Ich habe diese Combination practisch zu nutzen gesucht, indem ich die negativen Zellen einer Thonwandbatterie statt der Salpetersäure mit Salzsäure und Manganhyperoxyd lud, allein die Entwicklung von Chlor ist für quantitative Volta'sche Effecte unzureichend, obwohl die Intensität grofs ist.

den, und umgekehrt durch Elektrosynthese Wasser bilden, auch andere Gase, die durch Volta'sche Action aus gewissen Elektrolyten entwickelt werden, einen Strom geben möchten, wenn sie mit dem geeigneten Elektrolyten zu einer Batterie angeordnet würden, obwohl sie es vielleicht nicht thäten, wenn man sie mit einem anderen Elektrolyten combinirte.

Versuch 20. — Zu dem Ende wurden *Sauerstoff* und *Stickstoffoxyd* mit verdünnter *Salpetersäure* abwechselnd in die Röhren der Gasbatterie gebracht. Die Wirkungen waren indess genau so wie bei Versuch 8, d. h. sehr schwach auf einige Minuten, dann aufhörend, und ohne andauernden chemischen Proceß.

Versuch 21. — Aus demselben Grunde wurden *Sauerstoff* und *Stickstoff* mit einer Lösung von *schwefelsaurem Ammoniak* versucht. Diese Combination gab anfangs eine schwache Wirkung auf Jodkalium, die aber bald aufhörte. Nach mehren Tagen war die Flüssigkeit in der geschlossenen Kette nicht stärker gestiegen als in der ungeschlossenen Kette; das Steigen war in beiden sehr unbedeutend (etwa 0,01 Kubikzoll) und hatte offenbar nichts mit der Volta'schen Action zu thun. Bei diesem wie bei jedem angestellten Versuch habe ich in den ersten Minuten eine unbedeutende Wirkung wahrgenommen. Ich würde dieselbe zufälligen Umständen zuschreiben, z. B. geringen Unreinheiten der Gase, geringen metallischen Niederschlägen auf die Platten u. s. w., hätte sie nicht immer die von der Theorie angezeigte Richtung gehabt. So zeigte im vorliegenden Versuch das Auftreten des Jods, daß der Sauerstoff dieselbe Volta'sche Relation zum Stickstoff hat, wie zum Wasserstoff. Die temporäre Wirkung scheint mir daher analog derjenigen, welche von den continentalen Physikern Polarisation genannt wird, eine scheinbare Tendenz zur Action, d. h. eine Anordnung der Theilchen vor der Elektrolyse, die aber unfähig ist einen anhaltenden Strom zu erzeugen.

Ich habe diese Wirkung sowohl bei obigem Versuch als bei vielen anderen mit der Gasbatterie beobachtet, war aber nie im Stande eine chemische Veränderung oder elektrosynthetische Absorption des Stickstoffs hervorzubringen.

Versuch 22. — Da Oxalsäure bei der Elektrolyse an der Anode ein Gemisch von Sauerstoff und Kohlensäure, und an der Kathode eins von Wasserstoff und Kohlenoxyd giebt, so lud ich aus oben angegebenen Gründen eine Gasbatterie mit *Kohlensäure* und *Kohlenoxyd* in den abwechselnden Röhren, und mit Oxalsäure als Elektrolyt. Es zeigte sich eine schwache Wirkung, bei welcher sich das Kohlenoxyd zur Kohlensäure verhielt wie Wasserstoff zum Sauerstoff. Allein der Strom entsprang offenbar aus der Verbindung der gelösten atmosphärischen Luft mit dem Kohlenoxyd. Diefs erhellte aus einigen der zuvor erwähnten Probeversuche, welche ich nicht wieder aufzuzählen brauche.

Versuch 23. — *Wasserstoff, Stickstoff und schwefelsaures Ammoniak.* Auch diese Combination gab Wirkungen, mit welchem der Stickstoff nichts zu thun zu haben schien, da dessen Volum gänzlich unverändert blieb. Ich machte hierüber noch mehr Versuche, aber alle führten zu demselben Schlufs, nämlich, dafs meine Idee, Volta'sche Actionen durch Umkehrung der gewöhnlichen Effecte der Elektrolyse hervorzubringen, sich nicht verwirklichen lasse. Vielleicht, dafs die obigen gasförmigen Producte der Elektrolyse secundär sind und das Wasser der einzige Elektrolyt in diesen Fällen ist; allein in dieser, wie in so mancher anderen theoretischen Frage giebt es so viele Gründe pro und contra, dafs es nicht der Mühe lohnt bei ihnen zu verweilen, sobald nicht gezeigt oder wahrscheinlich gemacht werden kann, dafs sie zu neuen Thatsachen oder Beziehungen führen.

Auf die obigen Versuche zurückblickend scheint es, dafs *Chlor* und *Sauerstoff* einerseits, und *Wasserstoff*

und *Kohlenoxyd* andererseits die einzigen Gase sind, welche entschieden eine elektrosynthetische Verbindung eingehen, um einen Volta'schen Strom hervorzubringen ¹⁾. Vielleicht könnte ich das *ölbildende Gas* ausnehmen, welches einen anhaltenden, obwohl ungemeinschwachen Strom zu veranlassen scheint; auch würden die Dämpfe von *Brom* und *Jod*, wären sie weniger löslich, wahrscheinlich als elektronegative Gase wirken.

Da mehre der Gase, z. B. Stickgas, absolut wirkungslos in der Gasbatterie sind, so dachte ich nun, daß diese ein werthvolles Instrument zur Analyse der atmosphärischen Luft und anderer gemischten Gase abgeben könnte.

Versuch 24. — Zwei enge, sieben Zoll lange Röhren (*cubic inch tubes*), die sorgfältig in 100 Theile getheilt waren, wurden in getrennte Gefäße mit verdünnter Schwefelsäure getaucht und genau bis zur letzten Abtheilung mit atmosphärischer Luft gefüllt. Der Wasserspiegel in den Röhren ward genau dem äußern gleich gemacht, und mehrfach zusammengeschlagenes Papier angewandt, um die Wärme der Hand abzuhalten, und somit eine Ausdehnung zu vermeiden. Barometer und Thermometer wurden beobachtet, auch jede Vorsicht zur genauen Messung getroffen. Eine dieser Röhren wurde leer gelassen, um den Effect der Lösung zu ermitteln und von dem Resultat abzuziehen. In die andere wurde ein platinirter Platinstreif von Viertelzoll Breite geschoben. Dieser Streif war durch einen Platindraht verbunden mit einem anderen Streifen, der sich in einer zweiten in dasselbe Gefäß gestellten Wasserstoff-Röhre befand. Der Apparat ist in Taf. III, Fig. 14, abgebildet. Nachdem die Kette zwei Tage lang geschlossen gehalten, war die Flüssigkeit in der Röhre *a* zweiundzwanzig Theile von 100 gestiegen, in der danebenstehenden Röhre nur einen Theil. Man liefs die Röhren noch einige Tage stehen, aber es zeigte

1) Siehe die Nachschrift.

sich keine fernere Veränderung. Diese Analyse giebt daher einundzwanzig Theile Sauerstoff in 100 Thl. Luft.

Versuch 25. — Die Röhre *a* (Fig. 14) ward bis zu einem bestimmten Strich mit Stickstoff gefüllt und 0,5 Kubikzoll reinen Wasserstoffs hinzugefügt, dann die Röhre *h* mit Sauerstoff geladen und die Kette geschlossen. Nach 24 Stunden war das Wasser in der Röhre *a* genau um 0,5 Kubikzoll gestiegen. In diesem Zustand ward der Apparat mehre Tage gelassen, doch ohne fernere Veränderung. Die Volta'sche Action hatte demnach den Wasserstoff vollständig verzehrt, und dann aufgehört.

Diese Versuche sind hinreichend die genaue eudiometrische Wirkung der Gasbatterie darzuthun. In einem größeren Maassstabe ausgeführt, scheint sie mir einige Vorzüge zu besitzen. Wenn man im Volta'schen Eudiometer sauerstoffhaltige Gase zu analysiren hat und der zur Verpuffung hinzugefügte Wasserstoff ist unrein, so wird das Resultat natürlich fehlerhaft. Dasselbe gilt von der Verpuffung mittelst Platinschwamm oder eines durch den Volta'schen Strom erhitzten Drahts, den ich früher vorschlug ¹⁾.

Sind andererseits wasserstoffhaltige Gase zu untersuchen, so können aus Unreinigkeiten des hinzugefügten Sauerstoffs oder aus Ungenauigkeiten beim Messen eines der Gase Fehler entstehen. Bei der elektrolytischen Methode der Eudiometrie ist dagegen in dem einen Fall die Menge und Reinheit des Wasserstoffs, und in dem andern Fall die des Sauerstoffs von keinem Belang, vorausgesetzt nur, daß sie in hinreichender Menge da seyen, um aus dem dem Versuch unterworfenen Gasgemisch das Aequivalent auszuziehen.

Ich muß bemerken, daß zu diesen Versuchen nur ein einziges Paar der Gasbatterie gebraucht werden kann; gebrauchte man mehre, so würde wahrscheinlich der Elektrolyt zersetzt und Gas zu der Verbindung hinzugefügt ²⁾. Der Proceß ist etwas langsam, aber ich glaube sicher.

1) *Phil. Mag.* August 1841, p. 99.

2) Siehe die Nachschrift.

Eine andere werthvolle Anwendung dieses Processes besteht darin, dafs er (in Versuch 24) eine einfache Methode liefert, *Stickstoff* von unzweifelhafter Reinheit zu erhalten. Ich kenne keine Methode, welche hierin so vollkommen wäre. Aller Sauerstoff der Luft, so gut wie aller etwa in der Flüssigkeit frei enthaltene, wird fortgenommen; und wenn man darauf etwas Kalkwasser in die Röhre *a* bringt, kann die unbedeutende Menge von Kohlensäure entfernt werden; auch kann man dasselbe auf einmal bewirken, wenn man Aetzkali als Elektrolyt im Apparat Fig. 14 anwendet.

Wahrscheinlich werden andere Physiker noch mehrere Anwendungen der Gasbatterie auffinden, mannigfache Veränderungen mit den anzuwendenden Gasen vornehmen und somit lehrreiche und werthvolle Resultate erhalten. Ich habe in diesem Aufsatz das Feld durch eine hinreichende Anzahl von Versuchen eröffnet; jeder derselben scheint auf neue zu führen, so dafs es schwer hält zu sagen, wo das Ende sey.

Die eudiometrischen Versuche, deren ich zuletzt erwähnte, veranlafsten mich Dr. Henry's Versuche über die Analyse der Gase nachzulesen ¹⁾, und ich wurde dabei überrascht von der Coïncidenz zwischen der Wirkung des Platinschwamms auf Gasgemenge und der der Gasbatterie, eine Coïncidenz, welche die Ansichten, die mich zur Erfindung dieser Batterie führten, sehr bestätigten. Ich will diese hier kurz anführen, nicht weil ich sie für absolut richtig halte, denn hierüber wie über so manchen anderen wissenschaftlichen Gegenstand mögen Meinungsverschiedenheiten herrschen, sondern weil ich sie vor meinen Versuchen hegte, und weil sie bedeutend und unerwartet durch die in dem erwähnten Aufsatz des Dr. Henry beschriebenen Thatsachen verstärkt werden.

Meine anfängliche Vorstellung läfst sich durch folgendes Beispiel erläutern. Wenn reines oder amalgamir-

1) *Philosoph. Transact. f.* 1824.

tes Zink in gesäuertes Wasser getaucht wird, so verbindet sich bekanntlich der Sauerstoff nicht mit dem Zink; berührt man aber zugleich Zink und Flüssigkeit mit Platin, so erfolgt die Verbindung, wobei das Platin unverändert bleibt. So verhält es sich mit einem Gemeng von Sauerstoff und Wasserstoff; die Gase, obwohl in innigem Contact, verbinden sich nicht chemisch mit einander, allein berührt man sie mit sauberem Platin, so erfolgt mehr oder weniger rasch die Verbindung; auch hier bleibt das Platin unverändert. Lassen wir jede rein hypothetische Erklärung bei Seite: warum sollten Wirkungen von solcher Aehnlichkeit in ihrem Charakter nicht auch in anderer Beziehung verwandt seyn? Bei der Volta'schen Verbindung erhitzt sich das Platin während der Action, und wenn die Oberfläche und folglich die Quantität der elektro-chemischen Action bedeutend ist, kommt es zum Glühen; so bei der katalytischen Verbindung; ist das Platin dünn und von großer Fläche oder im schwammigen Zustand, welcher die Oberfläche noch mehr vergrößert, so kommt es in's Glühen. Warum sollten wir also nicht die Detonation der Gase durch Platin als einen Volta'schen Effect, oder die Verbindung des Zinks mit Sauerstoff bei Gegenwart von Platin als einen katalytischen Effect betrachten können? Die einzige Verschiedenheit besteht darin, daß die Gase nicht das Wechselverhältniß von Theilchen darbieten, welches wir Elektrolyse nennen. Die Nothwendigkeit dieses Austausches ist jedoch gehoben, wenn die Gase sich in einem Zustand von so inniger Vermischung befinden, daß die Fortführung der Action durch eine Kette von Theilchen nicht mehr erforderlich ist; in der Gasbatterie wird diese Kette von dem eingeschalteten Elektrolyten geliefert, und so circulirt in dieser Batterie dieselbe Wirkung, welche in Döbereiner's Versuch local ist; jene steht zu diesem in derselben Beziehung wie die Wirkung der gewöhnlichen Volta'schen Batterie zu den normalen Erscheinun-

gen der chemischen Verwandtschaft. Die Beziehung wird bestätigt durch die im Aufsatz des Dr. Henry angegebenen Thatsachen, da die Gase, welche sich, nach ihm, durch Gegenwart des Platin mit einander verbinden, genau diejenigen sind, welche es in der Gasbatterie thun. So vereinigen sich Sauerstoff und Wasserstoff rasch, Sauerstoff und Kohlenoxyd viel langsamer, und Sauerstoff und ölbildendes Gas sehr schwach, so sehr, dafs sie in Henry's Versuchen Wärme zum Eingehen der Verbindung erforderten. Chlor und Wasserstoff, die sich ohne Platin mit einander vereinigen, thun es um so mehr mit Hülfe desselben; in der Gasbatterie können sie eine secundäre Wirkung veranlassen, indem der vom Chlor durch Zersetzung des Wassers entwickelte Sauerstoff sich mit dem freien Wasserstoff in der Röhre verbindet. Da Sauerstoff und Ammoniak bei schwach erhöhter Temperatur sich durch Einflufs des Platins mit einander verbinden, unter Bildung von Wasser und Zurücklassung von Stickgas, so stellte ich den folgenden Versuch an.

Versuch 26. — Zehn Zellen der Gasbatterie wurden geladen mit *Sauerstoff* und *Ammoniakflüssigkeit*, der zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit etwas schwefelsaures Ammoniak zugefügt worden war. Die Combination wirkte mäßig, aber anhaltend auf Jodkalium. In den Sauerstoff-Röhren stieg die Flüssigkeit langsam, aber gleichförmig, und in den anderen Röhren entwickelte sich ein Gas, welches sich als reines Stickgas ergab. Nach dreiwöchentlicher Schließung wurden die Gase gemessen und durchschnittlich in jeder Röhre gefunden:

Stickstoff entwickelt . . . = 0,07 Kbz.

Sauerstoff verschluckt . . = 0,12 -

Versuch 27. — Um zu sehen ob die Alkalität des Ammoniaks etwas mit der Wirkung zu thun habe, wurden zehn Zellen mit *Sauerstoff* und *Aetzkalklösung* geladen, allein es erfolgte keine Wirkung.

Diese Versuche scheinen mir, was die Beziehung

zwischen der Wirkung der Gasbatterie und der Katalyse des Platinschwamms betrifft, eine entscheidende Bestätigung zu liefern. Versuch 26 ist auch merkwürdig in Bezug auf die binäre Theorie der Elektrolyse, doch will ich auf diesen Punkt hier nicht weiter eingehen.

Will man die Grotthus'sche Theorie auf die Gasbatterie übertragen, so kann man annehmen, es werde, wenn die Batterie geschlossen ist, in der Sauerstoff-Röhre an jedem Punkt, wo sich Sauerstoff, Wasser und Platin berühren, ein Wasserstofftheilchen das mit ihm verbundene Sauerstofftheilchen verlassen, um sich mit einem Theilchen des freien Gases zu vereinigen; der dadurch ausgeschiedene Sauerstoff werde sich mit dem Wasserstoff des anliegenden Wassertheilchen verbinden, und so fort, bis das letzte Sauerstofftheilchen sich mit einem Theilchen des freien Wasserstoffs vereinigt; oder wir können umgekehrt annehmen, daß der Vorgang in der Wasserstoff-Röhre beginne. In allen diesen Fällen müssen wir jedoch bedenken, daß wir einen schrittweisen Vorgang annehmen, den die Natur, so weit sie bisher durch Versuche erforscht ist, nicht kennt. Alles was wir von den Actionen an der Anode und Kathode behaupten können, besteht darin, daß es Correlationen sind; obwohl sie in Distanz geschehen, so findet die eine erwiesenermaßen nicht mehr ohne die andere oder früher als die andere statt, als erwiesenermaßen Höhe nicht ohne Tiefe existirt. Ich erwähne daher jener Hypothese nicht, als wenn ich ihr buchstäblich anhinge, sondern weil sie die allgemein angenommene ist, und sie die Wirkung der Gasbatterie mit den gewöhnlichen Erscheinungen der Elektrolyse zu verknüpfen scheint.

Zur Erklärung dieser und anderer geheimnißvoller Erscheinungsbeziehungen sind manche Hypothesen aufgestellt, die alle darin übereinkommen, das Unbekannte (*unfamiliar*) dem Bekannten (*familiar*) anzureihen. Als didactische Erläuterungen sind sie unzweifelhaft von Nutzen,

und haben so bisher zu den Fortschritten der Wissenschaft beigetragen. Es ist jedoch ein sonderbarer und denkwürdiger Umstand, daß die Grotthus'sche Theorie des Voltaismus, die Emissions- und Undulationstheorie des Lichts und der Wärme, so wie meines Wissens alle bisher aufgestellten physikalischen Theorien die natürlichen Agentien als Effecte von *Bewegung* und *Materie* darstellen. Diese scheinen in Bezug auf Naturerscheinungen die deutlichsten, wenn nicht die einzigen Conceptionen des Verstandes zu seyn, und wenn wir versuchen, Zustände der Materie, die nicht offenbar Bewegungsweisen sind, zu begreifen oder zu erklären, so führen wir sie hypothetisch oder theoretisch auf diese zurück. Die Sinne *empfinden* die verschiedenen Wirkungen des Schalls, des Lichts, der Wärme, der Elektricität u. s. w., allein der Verstand scheint sie nur als verschiedene Bewegungsarten deutlich begreifen zu können. Läßt dieß nicht folgern, daß alle physische Agentien auf diese Begriffe (*elements of mental conception*) zurückführbar seyen? — Oder haben wir neue Geisteskräfte zu erwarten, wird anders gesagt Vertrautheit mit annoch verborgenen Erscheinungen unsern Geist befähigen, sie klarer zu begreifen, und die Nothwendigkeit vermeiden, sie theoretisch auf bekanntere und scheinbar einfachere Erscheinungen zu beziehen?

Es giebt noch ein Paar Punkte, in Bezug auf welche die Gasbatterie eine interessante Speculation an die Hand giebt; einer derselben ist die Contacttheorie. Wenn ich dieselbe richtig verstehe, so weiß ich nicht, wie die Wirkung dieser Batterie mit derselben vereinbar sey. In der That, wenn die Contacttheorie den Contact als Ursache der Volta'schen Action ansieht, aber zugiebt, daß diese nur durch chemische Action circuliren könne, so sehe ich, außer dem theoretischen Ausdruck, wenig Unterschied zwischen der Contact- und der chemischen Theorie. Jeder aus der einen hervorgehende Schluß würde ebenso

aus der andern abzuleiten seyn. Es giebt in den Erscheinungen keine beobachtete Zeitfolge, der Contact oder die Schließung der Kette und die elektrolytische Action sind synchron. Wenn dieß die Ansicht der Contacttheoristen ist, so sind die beiden Theorien bloße Streite um Worte. Wenn dagegen die Contacttheorie mit dem Worte Contact die Idee einer Kraft verbindét, welche einen Volta'schen Strom unabhängig von chemischer Action zu erzeugen vermag, einer Kraft ohne Consumption, so kann ich sie nur für unvereinbar halten mit der Gesamtheit der Volta'schen Thatsachen ¹⁾.

Ein anderer durch die Gasbatterie angeregter Punkt der Theorie ist die Relation der latenten Wärme in den verschiedenen Zellen der Batterie und dem Voltameter. Nach der herkömmlichen Wärmetheorie können Sauerstoff und Wasserstoff nicht anders aus dem flüssigen Zustand in den gasigen übergehen, als unter Bindung fühlbarer Wärme. Da nun in der Gasbatterie die im Voltameter aus der Flüssigkeit entwickelten Gase genau so viel Wärme absorbiren müssen, als von den Gasen in jeder Zelle beim Flüssigwerden entbunden wird, so kann es ein interessanter Gegenstand künftiger Untersuchungen seyn (Untersuchungen, die durch die Thermosäule werden wesentlich unterstützt werden), zu ermitteln, ob die im Voltameter absorbirte Wärme von umgebenden Körpern oder von der Wirkung der Batterie selbst geliefert werde, d. h. da die chemische Kraft im Voltameter das umgekehrte Aequivalent von der in jeder Zelle der Batterie ist, und eben so die Wärmekraft im Voltameter das umgekehrte Aequivalent von der in jeder Zelle der Batterie, ob zwischen den letzteren Kräften dieselbe gegenseitige Abhängigkeit vorhanden sey, als zwischen den ersteren. Die Wirkung im Voltameter der gewöhnlichen
Bat-

1) Ich kann nicht umhin, hier auf die von mir in den Ann. Bd. 58, S. 207 ausgesprochene Bemerkung zu verweisen. P.

Batterien würden stark gegen die Annahme sprechen, daß die Wärme von umgebenden Körpern geliefert werde, da bekannt ist, daß das Wasser bei der Elektrolysisirung seine Temperatur eher erhöht als vermindert. Ich habe gefunden, daß wenn man Wasser durch die Salpetersäure-Batterie zersetzt, im Verhältniß von 150 Kubikzoll (Knallgas) in der Minute, eine sehr bedeutende Temperaturerhöhung desselben stattfindet, so daß es, wenn seine Menge nicht sehr bedeutend ist, bis zum Sieden erhitzt wird. Viel der hinzukommenden (*adventitious*) Wärme mag entsprungen seyn aus der Beschränkung des Stroms (*restriction of the circuit*) durch die Voltameterplatten und Verbindungsdrähte, allein wenn angenommen wird, die Gasbatterie liefere genau die hinreichende Wärme oder (wenn man so sagen darf) verwandele Elektricität in hinreichende Wärme, um die Erfordernisse der sich ausdehnenden Gase zu befriedigen, so würde jede Zelle der Batterie, durch die Condensation ihrer respectiven Gase, dieses Erforderniß zu liefern im Stande seyn, und es würde innerhalb der ganzen Batterie eine Temperaturerhöhung stattfinden, die gleich wäre der Summe der in allen Zellen durch Gascondensation erzeugten Wärme, weniger der in einer Zelle. Bis jetzt bin ich nicht im Stande gewesen eine Temperaturerhöhung bei Wirkung der Gasbatterie zu entdecken, da ich kein Instrument zur Beobachtung so feiner thermoskopischer Effecte besitze. Um so mehr möchte ich Anderen, die über solche Instrumente zu verfügen haben, diesen Punkt zur Betrachtung empfehlen, und hiemit verlasse ich für jetzt die Gasbatterie und deren Theorie.

London Institution, 1843, März 12.

Nachschrift (7. Juli). — Die Länge der Zeit, welche zwischen der Mittheilung und dem Drucke dieser Abhandlung verstrichen ist, hat mich in den Stand gesetzt,

den Apparat Fig. 10, Taf. III anzuschaffen, was wohl einen hinreichenden Grund liefert, eine Nachschrift hinzuzufügen, die einige mit demselben angestellte und mir wichtig scheinende Versuche enthält.

Versuch 28. — Um weiter die auf S. 383 ausgesprochene Meinung zu prüfen, wurden sechs Zellen dieser Batterie in den abwechselnden Röhren mit reinem Wasserstoff und verdünnter Säure geladen. Gleich nach der Ladung zersetzten sie Wasser leicht, aber nach kurzer Zeit des Schlusses der Batterie, da der Sauerstoff der atmosphärischen Luft in der Säure erschöpft war, bewirkten sie keinen Volta'schen Effect. Selbst Jodkalium ward von der ganzen Batterie nicht zersetzt; als man indeß in eine der mit Flüssigkeit gefüllten Röhren etwas Luft treten liefs, zerlegte diese eine Zelle sogleich das Jodkalium. Drei Zellen wurden geschlossen hingestellt; nach Verlauf von einer Woche brachten sie auf ein Galvanometer keine Wirkung hervor, auch war in den Röhren mit Flüssigkeit kein Gas entwickelt. Nun wurden die Stöpsel abgenommen, und die Flüssigkeit in den Wasserstoffröhren stieg im Durchschnitt 0,3 Kbzl. Jede Zelle enthielt eine Pinte, und wir können daher 0,15 Kubikzoll als den Belauf des in dieser Menge gesäuerten Wassers enthaltenen Sauerstoffs betrachten. Wäre es nicht außerordentlich schwierig, die atmosphärische Luft auf längere Zeit völlig auszuschließen, so würde das Obige eine treffliche Methode liefern, Wasser auf die darin gelöste Sauerstoffmenge zu prüfen, und nach gehöriger Berechnung könnten wir an unseren Galvanometern die Zahl unendlich kleiner Gasblasen ablesen, die in einem gegebenen Volume Flüssigkeit enthalten sind. Wenn jedoch das saure Wasser oder der Wasserstoff fremde Bestandtheile enthält, würde ein ganz anderes Resultat entstehen, und die Flüssigkeit in den Wasserstoffröhren, aus leicht ersichtlichen Gründen, oft bedeutend steigen.

Versuch 29. — Ich wiederholte den Versuch 24 mit

der Batterie Fig. 10, erwartend, dafs, da die äufsere Luft ausgeschlossen war, das Resultat schneller erfolge, doch auch nicht ohne Hoffnung, dafs sich einige Wirkung auf das Stickgas zeigen würde. Als ich am Morgen nach dem Schlusse der Batterie die Stöpsel abzog, stieg die Flüssigkeit in der Luftröhre um ein Fünftel ihres Gasvolums. Ich schlofs nun wieder und untersuchte drei Tage hernach. Es zeigte sich eine sonderbare Erscheinung. Das Gasvolum in der Luftröhre, welches sich zuvor zusammengezogen, hatte sich nun vergrößert, und vergrößerte sich noch langsam von Tag zu Tag. Ich glaubte anfangs, der Stickstoff wäre zersetzt worden, allein nach manchen Vermuthungen und Versuchen fand ich, dafs die Vergrößerung durch Zutritt von Wasserstoff entstanden war, eine Thatsache, die auferordentlicher ist, als es die Zerlegung des Stickstoffs gewesen seyn würde. Bei Wiederholung des Versuchs mit Stickgas statt der Luft erfolgte dasselbe, aber natürlich ohne vorherige Zusammenziehung. Ich wandte mich nun wieder zu der Batterie Fig. 6; mehre ihrer Zellen theils mit atmosphärischer Luft und Wasserstoff, theils mit Stickstoff und Wasserstoff geladen, zeigten die Erscheinung nicht, obwohl sie sechs Wochen geschlossen stehen blieben.

Um zu ermitteln, ob das Vacuum, welches durch Fortnahme des Sauerstoffs aus dem Wasser entstanden war, etwas mit der obigen Erscheinung zu thun habe, wurde statt des Stöpsels in der Batterie Fig. 10 eine enge, an beiden Enden offene Röhre in die mittlere Oeffnung gesteckt. Ohne eine mühsame Reihe von Versuchen zu beschreiben, will ich nur sagen, dafs ich zuletzt zwei Dinge als wesentlich fand, um die Erscheinung mit Sicherheit zu erhalten, nämlich 1) die Ausschließung einer irgend beträchtlichen Menge atmosphärischer Luft aus der Lösung, und 2) grofse Reinheit des Wasserstoffs. Im ersteren Fall, da der Wasserstoff Sauerstoff finden kann, mit welchem er sich verbindet, wird er nicht entwickelt:

im letzteren werden die Gase an beiden Seiten gemischt oder vielmehr verdünnt, und somit die Kräfte aufgewogen. So ist es mir bei der offenen Batterie Fig. 6 niemals gelungen, die Erscheinung mit dem auf gewöhnliche Weise mittelst gekörnten Zink oder Eisenfeilicht entwickelten Wasserstoff zu erhalten, wohl aber zuweilen mit dem elektrolytisch dargestellten. Bei der Batterie Fig. 10 gelang mir die Erscheinung, jedoch in schwachem Grade, mit dem auf gewöhnliche Weise dargestellten Wasserstoff; dagegen schlug sie mit dem elektrolytischen Wasserstoff niemals fehl. Sauerstoff von der größten Reinheit, voltaisch mit Stickstoff verknüpft, gab keine ähnliche Wirkung. Die vorstehenden Erfahrungen machen es nöthig, wenn der eudiometrische Versuch 24 genau seyn soll, entweder in den Batterien Fig. 6 und 14 eigens gemeinen Wasserstoff anzuwenden, oder, was förderlicher und genauer ist, eine Batterie wie Fig. 10 zu gebrauchen, jedoch in Verhältniß zu ihrer Weite mit längeren Röhren, dann die Röhren mit Wasserstoff und atmosphärischer Luft zu füllen und zur Kette geschlossen so lange stehen zu lassen, bis durch die elektrolytische Wirkung aller Sauerstoff absorbirt und zu dem rückständigen Stickstoff etwas Wasserstoff hinzugetreten ist, endlich Sauerstoff statt des ursprünglichen Wasserstoffs zu nehmen, welcher umgekehrt den Wasserstoff vom Stickstoff fortnimmt und letzteren rein zurückläßt. Ich habe dies oft mit Erfolg ausgeführt.

Versuch 30. — *Wasserstoff* und *Kohlensäure* bringen in der Batterie Fig. 10 dieselbe Wirkung hervor. Die Kohlensäure vergrößert ihr Volum und nimmt Wasserstoff auf. Die Erscheinung ist daher keine Eigenthümlichkeit des Stickstoffs, doch ist ein Gas nothwendig, denn der Versuch 28 beweist, daß Wasserstoff allein das Wasser nicht zersetzt. Ich brauche wohl nicht zu sagen, daß wenn die oben erwähnte Wirkung stattfand, ein eingeschaltetes Galvanometer abgelenkt ward; aber der Strom war zu schwach, um Jodkalium zu zersetzen.

Ich habe in der Batterie Fig. 10 versucht, *Wasserstoff* zu verknüpfen mit *Kohlenoxyd*, *ölbildendem Gas*, *Stickstoffoxydul* und *Stickstoffoxyd*. Die beiden ersten gaben keinen Strom oder chemischen Effect; die beiden letzten gaben einen Strom und wurden zersetzt. Das Volum des Stickstoffoxyds wurde auf die Hälfte reducirt, und diese, welche sich als Stickgas ergab, wurde von nun an durch Wasserstoff vermehrt. Das Stickstoffoxydul erlitt vorher keine Verringerung, aufer einer schwachen durch Löslichkeit, allein seine Zustandsveränderung zeigte sich durch die Absorption des Wasserstoffs in der damit verknüpften Röhre.

Ich versuchte auch, welche Wirkung ein *Vacuum* und *Wasserstoff* haben würde, indem ich eine Batterie (Fig. 10) mit 1 Kubikzoll Sauerstoff und 3 Kubikzoll Wasserstoff lud. Der Strom ward sehr geschwächt durch den Widerstand, welchen das Vacuum darbot. Anfangs wurde Jodkalium zersetzt und die Galvanometernadel im Kreise herumgeführt, nach 24 Stunden wich aber die Galvanometernadel nur 10° ab; so widersetzte sich der chemischen Kraft eine physische. Der Strom fuhr indefs fort und alles Gas in der Sauerstoffröhre verschwand bis auf eine kleine Blase. Diefs war wahrscheinlich Stickstoff aus in der Lösung enthaltener atmosphärischer Luft, welche entwichen war, um das Vacuum zu füllen. Als der Stöpsel abgezogen wurde, stieg die Flüssigkeit in der Wasserstoffröhre plötzlich um 2,2 Kubikzoll, damit das Aequivalent des Sauerstoffs in der Röhre und der Lösung gebend. Sehr möglich giebt dieser Versuch bei Wiederholung eine Entwicklung von Wasserstoff in der Sauerstoffröhre, in Folge des Entweichens von Stickgas aus der atmosphärischen Luft in der Lösung und wie in Versuch 29 wirkend, doch habe ich diese Erscheinung nicht beobachtet. Ich muß eigends bemerken, dafs bei allen in dieser Nachschrift erwähnten Versuchen, mit Ausnahme des ersten Theils von Versuch 28, einfache Ketten gebraucht wurden.

Ueber die Theorie der Versuche 29 und 30 wage ich keine bestimmte Meinung auszusprechen. Daß *Sauerstoff* durch *gasförmigen Wasserstoff von Wasserstoff* fortgenommen wird, ohne daß der letztere eine andere Verbindung bildet, ist eine so neue Thatsache, daß jede versuchte Erklärung wahrscheinlich voreilig befunden wird. Wenn wir, entgegen den Ansichten Dalton's, annehmen, daß Gase, gemischt, durch eine schwache chemische Verwandtschaft zusammengehalten werden, so können wir sagen, daß die Verwandtschaft des Stickstoffs oder der Kohlensäure zum Wasserstoff die Wirkung hervorbrachte. Die Verwandtschaft des Sauerstoffs vom Wasser, balancirt zwischen dem Wasserstoff in der Flüssigkeit und dem in der Röhre, würde der resultirenden schwachen Verwandtschaft des Stickstoffs zum Wasserstoff das Uebergewicht geben; allein, warum giebt, in dieser Voraussetzung, Sauerstoff nicht einen analogen Effect? Seine Tendenz, sich direct mit dem Platin zu verbinden, kann zwar als eine widerstrebende Kraft betrachtet werden, allein diese Tendenz wird von Manchen für hypothetisch gehalten. Andererseits kann es ein Contact - Effect genannt werden, allein dieses Wort, unverbunden mit einer chemischen Theorie, giebt keine andere Vorstellung als die Thatsache selbst, und liefert kein Glied, wodurch wir die Erscheinungen erweitern können. Bis eine bessere Theorie gefunden seyn wird, bin ich daher geneigt, die erstere Ansicht anzunehmen, und gemischte Gase als im Zustande einer schwachen chemischen Verbindung befindlich zu betrachten, um so mehr als wir in der ganzen Natur keine scharfen Gränzlinien finden, obgleich wir aus conventionellen Gründen genöthigt sind, solche anzunehmen. Es muß viele Fälle geben, in denen es zweifelhaft, wo nicht unmöglich ist, eine Linie zu ziehen zwischen mechanischer Mischung und chemischer Verbindung.

Schließlich muß ich in Betreff der Gesammtheit der in diesem Aufsatz enthaltenen Versuche sagen, daß eine

längere Zeit und gröfsere Erfahrung positive Resultate geben werden, in Fällen, wo ich nur negative erhalten habe. Seit durch langsame elektrische Ströme so sonderbare starre Verbindungen erhalten worden sind, wie in den Versuchen von Crosse und Becquerel, ist es gar nicht unmöglich, dafs durch lange fortgesetzte Volta'sche Action von Gasen und Flüssigkeiten neue gasige und flüssige Producte gebildet werden.

Hinsichtlich früherer Versuche und Theorien über die Verbindung der Gase mit Platin verweise ich auf Döbereiner's Aufsatz (*Phil. Mag.* Oct. 1823), in welchem ich die Meinung ausgesprochen finde, dafs sie ein Volta'scher Vorgang sey, auf Dulong und Thenard's Aufsätze in den *Ann. de chim.* Bd. 23 und 24, auf Faraday's Experimental-Untersuchungen, Reihe 6, und auf die Versuche über polarisirte Elektroden von Ritter, Faraday, De la Rive, Becquerel, Matteucci und Schönbein.

II. *Ueber die Volta'sche Gasbatterie. Volta'sche Wirkung von Phosphor, Schwefel und Kohlenwasserstoffen; von W. R. Grove.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den *Philosoph. Transact. f.* 1845, *pt. II.*)

In einem Aufsatz, welcher mit der Veröffentlichung in den *Philosoph. Transact.* für 1843 beehrt wurde, beschrieb ich verschiedene Formen der Volta'schen Gasbatterie, nebst einer Reihe von Versuchen, in welchen mehre Gase zu Volta'schen Combinationen benutzt wurden, unter anderem auch zur Anwendung des Voltaismus auf Eudiometrie.

Um der Genauigkeit der eudiometrischen Versuche Vertrauen zu erwecken, war es nöthig, dafs die von mir