Sitzungsberichte

der

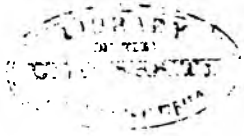
mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band VIII. Jahrgang 1878.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1878.

In Commission bei G. Franz.

Herr W. v. Beetz sprach:

Ueber die Electricitätserregung beim Contact fester und gasförmiger Körper.

Als ich meine ersten Versuche über die electromotorischen Kräfte von Gasketten bekannt machte, sprach ich mich über den Ort aus, an welchem der Sitz der erzeugten Spannungsdifferenz zu suchen sei. [1]) Grove hatte als solchen die Berührungsstelle von Platin, Gas und Flüssigkeit angenommen. [2]) Ich liess diese Annahme nicht als allgemein richtig gelten; für Gase, welche vom Wasser stark absorbirt werden, wie Chlor, ist sie es gewiss nicht, denn eine Platinplatte, welche ganz in chlorhaltige Flüssigkeit untergetaucht ist, verhält sich electrisch stark different gegen eine in chlorfreie Flüssigkeit tauchende Platinplatte Für andere Gase zeigte ich, dass der Vorgang ganz ähnlich angesehen werden könne; er ist nur um so weniger deutlich ausgesprochen, je weniger dieselben in der Flüssigkeit löslich sind. Ich bekleidete den oberen, von Wasserstoffgas umgebenen Theil einer Platinplatte mit einer isolirenden Schicht, so dass das freie Platin gänzlich von der Flüssigkeit bedeckt war und erhielt dennoch ein wirksames Gaselement, freilich von etwas geringerer electromotorischer

1) Poggend. Ann. LXXVII. p. 505. 1849.
2) Phil. Trans. 1843. II. p. 97

Kraft, als wenn auch das obere Platinende direct vom Gase umgeben gewesen wäre. Ich habe mich a. a. O. über die Gründe dieses Unterschiedes ausgesprochen. Später ist Gaugain ebenfalls zu dem Schluss gelangt, dass das Platin nur auf die in der Flüssigkeit aufgelösten Gase wirke; [3]) er senkte einen Platindraht, welcher vom Gase umgeben war und in die Flüssigkeit tauchte, allmählich so tief in diese ein, bis er ganz von ihr bedeckt war und erhielt dann ganz dieselbe Spannungsdifferenz, wie wenn ein Theil des Drahtes vom Gase, der andere von der Flüssigkeit umgeben war. Ich habe das daraus erklärt, dass bei dieser Art den Versuch anzustellen, der Draht zuerst wirklich mit dem Gase in Berührung gewesen war und dann eine condensirte Gasschicht in die Flüssigkeit mitnahm. [4]) Weiter habe ich mich in den oben angezogenen Abhandlungen darüber ausgesprochen, dass von dem Grade einer solchen Verdichtung der Gase die Grösse der Spannungsdifferenz zwischen einem reinen und einem mit einem Gase bekleideten Metalle abhänge, dass die Verdichtung grösser oder kleiner sei je nach dem Metalle, mit welchem die Gaselemente hergestellt wurden und dass die Verdichtung besonders stark durch electrolytische Polarisation hervorgebracht werde, weshalb die electromotorische Kraft der Gase in diesem Falle eine besonders grosse sei. Die schon durch die Einwirkung kleiner Wasserstoffmengen auf Platin hervorgebrachte beträchtliche Spannungsdifferenz verglich ich mit der analogen Erscheinung, welche die Stellung der Amalgame in der Spannungsreihe zeigt. Macaluso hat ferner nachgewiesen, dass durch lange fortgesetzte electrolytische Entwickelung von Wasserstoff oder Chlor an Platin- oder Kohlenelectroden weit grössere electromotorische Kräfte erzeugt werden

3) Compt. rend. LXIV. p. 364. 1867.
4) Pogg. Ann. CXXXII. p. 461. 1867.

können als durch einfache Berührung der Gase mit den Platten oder durch kurzdauernde Gasentwicklung an denselben; er glaubte deshalb, den electrolytisch abgeschiedenen Gasen in ähnlicher Weise einen activen Zustand zuschreiben zu sollen, wie wir ihn am Sauerstoff kennen. [5]) Freilich ist, was den Wasserstoff betrifft, durch Magnus das Vorhandensein einer, schon früher von Osann angenommenen activen Modification sehr zweifelhaft gemacht worden. [6])

Während es sich bei allen diesen Untersuchungen um das Vorhandensein bedeutender Gasmengen an den Metallplatten handelte, ist neuerdings derjenige Fall eingehend besprochen worden, in welchem sich nur dünne Gasüberzüge über die Platten gebildet haben. F. Kohlrauch hat diese dünnen Ueberzüge einer sorgfältigen Betrachtung unterworfen [7]) und Helmholtz [8]) und Herwig [9]) haben die Analogie zwischen einer zwei polarisirte Electroden mit einander verbindenden Flüssigkeitsschicht und einem Condensator zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht. Hierbei hat Helmholtz die Ansicht vertreten, dass bei der Polarisation nicht nur oberflächlich haftende, sondern auch tiefer in das Platin eingedrungene Theile des Gases eine Rolle spielen müssen, wovon die Möglichkeit durch die von Graham am Palladium und Platin ausgeführten Versuche schon angezeigt sei. In der That gelang es Root, [10]) ein bei der Electrolyse verdünnter Schwefelsäure stattfindendes Durchdringen des Wasserstoffs durch eine Platinplatte nachzuweisen, indem diese Platte nicht nur auf der Seite, an welcher die Electrolyse stattfand, polarisirt

5) Ber. d. k. sächs. Ges. d. W. Math.-phys. Cl. 1873 p. 306.
6) Vergl. Wiedemann Galvanismus. 2. Aufl. I. p. 533.
7) Gött. gel. Nachr. 1872. Nr. 23 g. 453.
8) Monatsb. d. Berl. Akad. d. W. 1873. p. 587.
9) Wiedem. Ann. II. p. 566. 1877.
10) Monatsb. d. Berl. Akad. d. W. 1876. p. 217.

erschien, sondern auch an der entgegengesetzten, vor jeder electrolytischen Einwirkung geschützten.

Nur von wenigen Forschern sind bei Untersuchungen über galvanische Polarisation andere Gase in Betracht gezogen worden, als Wasserstoff und Sauerstoff, und es entsteht deshalb die Frage, ob man auf alle Fälle der Polarisation ganz dieselbe Anschauungsweise ausdehnen kann, welche für die beiden genannten Gase und zwar vorzugsweise für den Wasserstoff gelten. Eine Reihe von Versuchen, welche ich mit Palladium- und mit Kohlenelectroden angestellt habe, dürfte zur Beantwortung dieser Frage beitragen.

Ueber die electromotorische Stellung des Palladiums sich genaue Kenntniss zu verschaffen, ist eine sehr schwierige Aufgabe. Das Palladium, wie man es im Handel erhält, ist stets geglüht worden und hat dabei, wie Graham gezeigt hat, Gase in sich aufgenommen. Die Mittel, welche man gewöhnlich anwendet, um solche occludirte Gase, namentlich Wasserstoffgas, aus dem Palladium auszutreiben, genügen so weit, dass eine chemische Analyse wohl keine Rückstände mehr nachweisen kann, aber nicht um auch jede Veränderung im electromotorischen Zustande des Metalles zu vernichten. Namentlich gilt dies von der Behandlung mit der Quecksilberluftpumpe; es ist mir nie gelungen, eine Palladiumplatte, an welcher eine Wasserstoffentwickelung stattgefunden hatte, auf diese Art ganz in ihre frühere electromotorische Stellung zurückzubringen. Vollständig wird dagegen der letzte Wasserstoff dadurch entfernt, dass man an der Platte längere Zeit hindurch Sauerstoff entwickelt. Dabei aber bedeckt sie sich mit einer braunen Oxydschicht; entfernt man dieselbe durch noch so sorgfältiges Abreiben, so nimmt die Platte doch immer eine viel negativere Stellung in der Spannungsreihe ein, wie wenn man sie mit verdünnter Salzsäure abgeputzt hat. Zur Be-

stimmung dieser Stellung habe ich mich meines Universalcompensators [11]) bedient, mit dem auch alle übrigen Messungen der hier in Betracht kommenden Spannungsdifferenzen gemacht worden sind. Die zu prüfende Palladiumplatte tauchte in sehr verdünnte Schwefelsäure (1 : 100) und bildete so den negativen Bestandtheil eines Elementes, dessen positiver aus einem amalgamirten in concentrirter Zinkvitriollösung stehenden Zinkcylinder bestand. Beide Flüssigkeiten waren durch ein an beiden Enden durch Thonzellen geschlossenes und mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Heberrohr mit einander verbunden. Als Einheitselement diente ein Daniellelement in der schon früher von mir angewandten Gestalt; die Zinkzelle in demselben ist mit Zinkvitriollösung gefüllt. Wenn man die electromotorische Kraft eines solchen Elementes mit d bezeichnet, die eines Daniellelementes, dessen Zinkzelle verdünnte Schwefelsäure enthält, mit D, so ist $d = 0{,}95$ D. Da die Kraft D als Einheitskraft allgemein eingeführt ist, so habe ich auch meine folgenden Angaben alle auf dieselbe reducirt. Ebenso citire ich aus früheren Arbeiten den Werth der electromotorischen Kräfte in der Einheit $D = 1$ und betrachte auch als Ausgangspunkt, d. h. als positiven Theil des in Rede stehenden Elementes, immer amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure, so dass also z. B. die electromotorische Kraft Zink in verdünnter Schwefelsäure | Platin in verdünnter Schwefelsäure, oder abgekürzt geschrieben Zn | Pt $= 1{,}61$ D, Zink in verdünnter Schwefelsäure | Platin mit Wasserstoff bekleidet in verdünnter Schwefelsäure, oder Zn | Pt, H $= 0{,}80$ D u. s. w. So fand ich denn die Kraft Zn | Pd, wenn ich das oxydirte Blech nur mechanisch abgerieben hatte, stets sehr gross, zwischen 1,90 und 2,03 D schwankend, offenbar weil immer noch Oxydrückstände

11) Wiedem. Ann. III. p. 1. 1878.

hafteten. Wurde dagegen der braune Ueberzug durch verdünnte Salzsäure entfernt, so fand sich die electromotorische Kraft innerhalb ziemlich enger Grenzen constant, nämlich:

1,24 1,26 1,24 1,29 1,32 1,31 1,28

im Mittel Zn | Pd = 1,28 D.

Wenn wir das so gereinigte Palladium wirklich als rein betrachten dürfen, so ist dessen Stellung in der electromotorischen Reihe dem Zink beträchtlich näher, als die des Platins. Immerhin ist es nicht rathsam, die Stellung einer durch irgend ein Gas polarisirten Palladiumplatte bei messenden Versuchen auf die des reinen Palladiums zu beziehen; weit sicherer lässt sich dieselbe ermitteln, wenn man unter allen Umständen die amalgamirte Zinkplatte in concentrirter Zinkvitriollösung mit der zu untersuchenden Platte durch das Heberrohr zu einer Kette verbindet, oder auch wenn man zwei durch verschiedene Gase polarisirte Platten unmittelbar einander gegenüberstellt.

Zwei aus demselben Blech geschnittene Palladiumplatten wurden durch Korke gesteckt, welche die oberen Enden zweier Glasröhren schlossen. Die Röhren wurden mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und in ein Glas, welches dieselbe Flüssigkeit enthielt, umgestürzt. Dann wurde in die eine Röhre Sauerstoffgas, in die andere Wasserstoffgas gebracht. Beide Gase waren electrolytisch entwickelt und wurden in kleinen Gasometern aufbewahrt, aus denen sie nach Bedarf entnommen werden konnten.

Die mit Sauerstoff umgebene Platte zeigte in ihrer electromotorischen Beschaffenheit nicht die geringste Veränderung, weder sogleich, noch nach längerer Einwirkung des Sauerstoffs. Die Spannungsdifferenz Zn | Pd, O war ganz unverändert dieselbe, wie Zn | Pd. Das Wasserstoffgas dagegen übte vom ersten Augenblick an einen starken Einfluss; beim Eintreten der ersten Gasblase wurde das Palladium sofort positiver und nachdem eine Zeit hindurch

Gas vom Metalle aufgenommen worden war, wurde die Kraft Zn | Pd,H bei verschiedenen mit Blechen oder Drähten angestellten Versuchen gefunden

0,64 0,69 0,71 0,70 0,69

im Mittel Zn | Pd,H = 0,69 D.

Auf dieser Höhe blieb sie stehen, auch wenn so lange Wasserstoff von aussen hinzugeführt oder an der Platte selbst entwickelt worden war, dass es vom Palladium nicht mehr absorbirt werden konnte, sondern dessen oberen Theil frei umgab. Hiernach würde die Spannungsdifferenz

Pd,H | Pd = 1,28 — 0,69 = 0,59 D

sein, während ich früher

Pt,H | Pt = 0,81 D

gefunden hatte. Ob die Palladiumplatte blank oder mit einem Ueberzuge von Palladiumschwarz angewandt wurde, machte keinen Unterschied.

Weiter wurden Palladiumplatten als Electroden einer drei- bis vierpaarigen Groveschen oder einer sechspaarigen Meidingerschen Säule gebraucht. Auch diese Electroden waren in Glasröhren eingeschlossen um die Electrolyse solange fortsetzen zu können, bis das entwickelte Wasserstoffgas nicht mehr vom Palladium absorbirt wurde. Die Messung der vorhandenen Polarisation geschah ebenfalls mittelst des Universalcompensators; die an demselben angebrachte einfache Auslösung liefert bei einiger Uebung sehr constante Resultate, die freilich, wie alle ähnlichen Vorrichtungen, den Uebelstand nicht ganz vermeidet, dass der Polarisationsstrom erst eine, wenn auch sehr kurze, Zeit nach Unterbrechung des polarisirenden Stromes geschlossen wird. Zum Unterschiede von der electromotorischen Kraft Zn | Pd,H, welche durch die blosse Umgebung einer Palladiumplatte mit Wasserstoff erregt wird, bezeichne

ich mit Zn | Pd_H die durch die galvanische Polarisation vom Wasserstoff erregte Kraft. Dieselbe wurde gefunden

0,69 0,71 0,67

im Mittel Zn | Pd_H = 0,69 D

d. h. ganz ebensogross, wie Zn | Pd,H. In diesem Falle hatte also ein Einpressen des Wasserstoffes in die Palladiumplatte durch den electrolytischen Vorgang gar keinen Erfolg mehr; die Platte war bereits mit Wasserstoff ganz gefüllt.

Mit der positiven Electrode angestellte Messungen gaben ganz unbestimmte Resultate. Die Platten bräunten sich sogleich und wurden sehr stark negativ, so dass ich für die Kraft Zn | Pd_O Werthe wie 2,12 D erhielt. Dem entsprechend wurden auch für die Gesammtpolarisation Pd_H | Pd_O sehr grosse Kräfte gefunden; ich überzeugte mich aber, dass eine Aufzählung derselben gar keine Bedeutung hat, da hier gar nicht mehr die Wirkung der gasförmigen activen oder passiven Sauerstoffs in Betracht kommt, sondern die der abgelagerten Oxydschicht. Ich kann deshalb von den, von anderen Beobachtern über die Stärke der Polarisation an Palladiumplatten gemachten Zahlenangaben auch nur eine mit meinen eigenen Resultaten vergleichen: Graham [12]) fand nämlich die durch 1 bis 4 Bunsenelemente hervorgebrachte Polarisation

Pd_H | Pt_O = 1,50 bis 1,85 D.

Ich selbst finde bei der Electrolyse durch 4 Grove oder 6 Meidinger

1,83 1,77

im Mittel Pd_H | Pt_O = 1,80 D,

also sehr nahe ebenso, wie Graham; die Platinplatte war dabei nicht ganz bis zum Maximum polarisirt. Eine von Pearnell [13]) gemachte Angabe, nach welcher die Polari-

12) Philos. Mag. (4) XXXVIII. p. 243.

13) ibid XXXIX p. 52.

sation $Pd_H \mid Pd_O = 0{,}306$ D sein soll, ist offenbar viel zu niedrig.

Das Ueberziehen des Palladiums mit Palladiumschwarz änderte auch an der Polarisation durch Wasserstoff nichts Böttger [14]) giebt Beweise für die kräftige Polarisation solcher geschwärzter Palladiumplatten; die hervorragende Wirkung kommt aber erst beim dauernden Stromesschluss in Betracht, während er bei der momentanen Schliessung, welche die Compensationsmethode verlangt, ohne Belang ist. Die Bekleidung der positiven Electrode mit Palladiumschwarz wird sofort abgestossen; die sich bildende Oxydschicht blättert den schwarzen Ueberzug vollständig ab.

Von anderen Gasen habe ich am Palladium noch wirken lassen Chlor, Kohlenoxyd, Aethylen und Schwefelwasserstoff.

Chlor wirkt gleich mit den ersten Spuren, welche in die Flüssigkeit eintreten und von ihr absorbirt werden, stark negativ. Als die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt war, zeigte sich die electromotorische Kraft

$$Zn \mid Pd,Cl = 2{,}04 \text{ D},$$

bei längerem Stehen der Combination stieg sie sogar noch, aber nur um ein Geringes. Hiernach ist dann

$$Pd \mid Pd,Cl = 0{,}76 \text{ D}.$$

Der Versuch, durch Electrolyse von Salzsäure das Palladium mit Chlor zu polarisiren, musste als unnütz aufgegeben werden. Schon das von aussen her in das Gaselement eingeführte Chlorgas griff das Palladium an und bräunte das Metall sowohl als die Flüssigkeit nach einiger Zeit; bei der Electrolyse aber begann dieser Angriff sofort in heftiger Weise, auch ein Ueberzug von Palladiumschwarz wurde sofort abgestossen.

Aethylen und Kohlenoxydgas in die die eine Palla-

14) Jahresb. d. Frankf ph. Ver. 1875—76 p. 28.

diumplatte enthaltende Röhre eingeführt, polarisiren dieselbe beide positiv und zwar fand ich nach Einführung des Aethylens die Werthe

$$1{,}22 \quad 1{,}24 \quad 1{,}23$$
$$\text{im Mittel } Zn \mid Pd, C_2H_4 = 1{,}23 \text{ D},$$

und nach Einführung des Kohlenoxydgases

$$1{,}05 \quad 1{,}06$$
$$\text{im Mittel } Zn \mid Pd, CO = 1{,}05 \text{ D}.$$

Hiernach ist dann

$$Pd, C_2H_4 \mid Pd = 0{,}05 \text{ D}$$
$$Pd, CO \mid Pd = 0{,}23 \text{ D}.$$

Wurde Schwefelwasserstoffgas in das Rohr eingeführt, so erhielt ich gleich nach Eintritt der ersten Blasen die Spannungsdifferenz

$$Zn \mid Pd, H_2S = 0{,}88 \text{ D}.$$

Wurde die Flüssigkeit mit immer neuen Gasmengen geschüttelt, so dass sie sich mit dem Gase sättigte, so veränderte sich diese Differenz fast nicht, ich erhielt nach zweimal erfolgter neuer Füllung

$$0{,}87 \text{ und } 0{,}87$$

so dass sich ergiebt

$$Pd, H_2S \mid Pd = 0{,}41 \text{ D}.$$

Die Kohlen, mit denen ich experimentirt habe, sind vierkantige, aus Retortenkohle geschnittene Stäbe, wie sie für die electrischen Lampen gebraucht werden. Sie sind von grosser Härte und sehr dichtem Gefüge. Die Kohlen wurden durch Auskochen in Salpetersäure, in Wasser und endlich in verdünnter Schwefelsäure, in der sie dann erkalteten, gereinigt. Sollten sie in verdünnter Salzsäure statt in Schwefelsäure gebraucht werden, so war auch diese Flüssigkeit die letzte, in der sie ausgekocht wurden. Die verschiedenen Stäbe wurden durch diese Behandlung ziemlich gleichartig; wenn ich sie in verdünnte Schwefelsäure

brachte und diese durch das Heberrohr mit der Zinkzelle verband, so erhielt ich folgende electromotorische Kräfte

1,32 1,33 1,28 1,30 1,30 1,29
1,27 1,27 1,38 1,37 1,37 1,32
im Mittel Zn | C = 1,31 D.

Zu jeder Versuchsreihe mussten neue Kohlenstücke angewandt werden, da die durch verschiedene Einwirkungen veränderten Kohlen sich nicht wieder auf ihren anfänglichen Zustand zurückführen liessen. Sauerstoff oder Wasserstoff in die Röhren, welche die Kohlen umschlossen, hineingeleitet, brachten nicht den geringsten Erfolg hervor; die electromotorische Kraft der Combination blieb ganz unverändert = Zn | C. Ebenso indifferent verhielten sich Kohlenoxyd und Aethylengas. Diese Ergebnisse stimmen nicht mit meinen früheren Erfahrungen überein, nach denen die genannten Gase auch an Bunsenscher Kohle electromotorisch wirkten und durch welche ich veranlasst wurde, anzunehmen, dass die electromotorischen Kräfte von Gasketten, die aus verschiedenen Metall- (oder Kohlen-)platten, aber aus den gleichen Gasen zusammengesetzt würden in einem bestimmten, von der verdichtenden Kraft, welche die Metalle auf die Gase ausübten, abhängigen Verhältnisse ständen. Die Kohlen, mit denen ich vor dreissig Jahren arbeitete, waren sehr poröse aus Coak und Steinkohle bereitete Batteriekohlen und ich sagte damals, der von mir für meine Kohlen gefundene Verdichtungscoëfficient sei gewiss nicht als allgemein gültig zu betrachten; andere Kohlen möchten sich anders verhalten. Bei den jetzt gebrauchten ist also von einer solchen Proportionalität überhaupt gar keine Rede, die angewandten Gase mussten auf der Kohle gar keine Verdichtung erfahren haben. Um diese etwas unwahrscheinliche Thatsache genauer zu prüfen, schnitt ich aus solcher Retortenkohle zwei regelmässige Stücke, deren jedes einen Querschnitt von 0,5 × 0,5 q. cm. und eine Länge

von 1 cm., also einen Cubikinhalt von 0,25 cub. cm. hatte. Diese Kohlenstücke wurden stark ausgeglüht und dann in Ammoniakgas gebracht, welches in Maasröhren über Quecksilber abgesperrt war. Nachdem die alte Temperatur völlig wieder hergestellt war, hatte das Volumen des Ammoniakgases um eine Kleinigkeit, die sich bei der veränderten Gestalt des Meniscus nicht scharf bestimmen liess, zugenommen. Hätte die Zunahme 0,25 cub. cm. betragen, so wäre das ein Beweis, dass in der That gar kein Gas absorbirt war; immerhin zeigten die Versuche, dass die Retortenkohle selbst von diesem Gase, das andere Kohlensorten so lebhaft absorbiren, so gut wie nichts aufgenommen hatte.

Ganz anders verhielt sich die Kohle gegen Chlor. Dieses Gas wurde so lange in die Röhre des Elementes hineingeleitet, bis es nicht mehr vollkommen absorbirt wurde, dann wurde wieder die Verbindung der Leitungsflüssigkeit mit der Zinkzelle hergestellt und wurden folgende Spannungsdifferenzen gefunden:

$$1{,}97 \quad 1{,}97 \quad 1{,}94 \quad 2{,}01$$
$$\text{im Mittel } Zn \mid C, Cl = 1{,}97 \text{ D},$$

so dass sich ergiebt

$$C \mid C,Cl = 0{,}69 \text{ D}.$$

Wurde das Chlor nicht von aussen her in die Röhre eingeführt, sondern durch Electrolyse verdünnter Salzsäure gleich an der Kohlenelectrode entwickelt, so ergaben sich noch grössere electromotorische Kräfte, nämlich

$$2{,}13 \quad 2{,}25 \quad 2{,}18$$
$$\text{im Mittel } Zn \mid C_{Cl} = 2{,}19 \text{ D}.$$

Bei länger dauernder Polarisation hat Macaluso noch grössere Werthe beobachtet.

Dass Kohlenelectroden durch Electrolyse in verdünnter Schwefelsäure sehr stark polarisirt werden, ist schon be-

kannt; namentlich hat neuerdings Dufour [15]) hierauf aufmerksam gemacht. Ich fand die Polarisationsgrösse für beide Electroden zusammen

2,08 2,21 1,96 2,04

im Mittel $C_H \mid C_O = 2{,}07$ D.

Für die Polarisation der negativen Electrode wurde nach Herstellung der Verbindung mit der Zinkzelle gefunden

0,27 0,26

im Mittel $Zn \mid C_H = 0{,}26$ D

für die der positiven

2,16 2,38

im Mittel $Zn \mid C_O = 2{,}27$ D.

Durch directe Vergleichung wurde ferner gefunden die Kraft zwischen reiner Kohle und mit Wasserstoff polarisirter

1,07 1,11

im Mittel $C_H \mid C = 1{,}09$ D

und zwischen reiner Kohle und mit Sauerstoff polarisirter

1,07 1,04

im Mittel $C \mid C_O = 1{,}05$ D

woraus sich dann ergeben würde

$C_H \mid C_O = 2{,}14$ D,

während direct 2,07 gefunden worden war.

Wenn ich die Kohlenelectroden, an denen die Electrolyse stattgefunden hatte, stehen liess, so nahm ihre Spannungsdifferenz gegen reine Kohle nur langsam und unvollkommen ab. Die Kohle, an der der Wasserstoff entwickelt worden war, zeigte noch nach 24 Stunden Spannungsunterschiede gegen reine Kohle im Betrage von etwa 0,6 D, die an der Sauerstoff entwickelt worden war, solche von etwa 0,3 D. Offenbar waren aber in den Kohlen anderweite chemische Veränderungen vorgegangen, in der negativen wahrscheinlich Reductionen trotz aller Reinigung noch

15) Bull. Soc. Vaud. (2) XIX. p. 63. 1876; Beiblätter I. p. 573.

eingemischter Metalloxyde, an der positiven umgekehrt Oxydationen. Eine zwischen Kohlenelectroden vorgenommene Electrolyse von verdünnter Schwefelsäure lieferte in derselben Zeit, in welcher an Platinelectroden 27,36 cub. cm. Wasserstoff durch denselben Strom ausgeschieden wurden, 26,86 cub. cm. Wasserstoff, aber nur 1,71 cub. cm. Sauerstoff. Zur Reduction war also nur sehr wenig Wasserstoff verbraucht worden; um so mehr Sauerstoff zur Oxydation. Die Kohle selbst kann nicht die der Oxydation unterliegende Substanz sein, da sonst Kohlensäure oder Kohlenoxyd hätten auftreten müssen. Das geschah nicht, dagegen wurde von der Anode reichlich Kohlenpulver losgestossen, ganz ähnlich, wie das Palladiumpulver von der sich oxydirenden Palladiumanode abgestossen wurde; dabei färbte sich die Oberfläche der Kohle tiefblau. Bei der Chlorentwickelung an einer Kohlenelectrode hat Macaluso ebenfalls diese Zerstörung der Kohle beobachtet.

Wieder anders war endlich das Verhalten der Kohle gegen Schwefelwasserstoff. Nachdem ebenso, wie früher beim Palladium, einige Gasblasen an die Kohle getreten waren, zeigte sich gar keine Veränderung in deren electromotorischen Stellung. Als die verdünnte Schwefelsäure wiederholentlich mit neuen Schwefelwasserstoffmengen geschüttelt worden, rückte die Kohle dem positiven Ende der Spannungsreihe immer näher. Es war nämlich beobachtet für Zn | C, H_2S

anfänglich	1,29
nach der zweiten Füllung	1,13
nach der dritten „	1,04
nach der vierten „	1,02

Die electromotorische Kraft näherte sich also mit der Sättigung der Lösung einem Grenzwerthe, der etwa

$$Zn \mid C, H_2S = 1{,}02\ D$$

zu setzen ist, so dass

$$C, H_2S \mid C = 0{,}29\ D$$

wird.

Die electromotorischen Kräfte, welche durch Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenoyd und Aethylen am Palladium erregt wurden, zeigen in der That wieder eine ähnliche Proportionalität, wie ich sie früher für alle Metalle vermuthet hatte. Ich stelle in der folgenden Tabelle die früher für Platin und die jetzt für Palladium gefundenen Werthe nebeneinander, und berechne die am Palladium zu erwartenden Kräfte aus den am Platin beobachteten, indem ich letztere mit dem Verhältniss Pd | Pd,H : Pt | Pt,H = 0,59 : 0,81 = 0,73 multiplicire.

	Pt	Pd	
	gefunden	gefunden	berechnet
H	0,81	0,59	0,59
H_2S	0,69	0,42	0,50
CO	0,28	0,23	0,20
N_2H_4	0,06	0,05	0,04
Metall	0	0	0

Für die Retortenkohle ist dagegen nichts ähnliches zu bemerken, sie wurde überhaupt nur unter dem Einfluss der grösseren Löslichkeit der Gase oder unter dem der electrolytischen Polarisation in ihrem Zustande verändert. Den Factor 0,73 als Condensationscoëfficienten für Pelladium zu bezeichnen haben wir übrigens kein Recht mehr, seitdem wir wissen, dass Palladium den Wasserstoff sehr viel stärker condensirt, als Platin.

Aus den gewonnenen Resultaten ist nun Folgendes ersichtlich: Gegen Chlor verhalten sich Platin, Palladium und Kohle ganz gleich, ja sogar die numerischen Werthe, welche für die electromotorischen Kräfte Zn | Pt,Cl; Zn | Pd,Cl und Zn | C, Cl gefunden worden sind, stehen einander sehr nahe, sie betragen der Reihe nach 2,08; 2,04; 1,97 D. Hierbei ist noch abgesehen von den Werthen, welche bei

electrolytischer Entwickelung des Chlors erhalten wurden, weil der dabei stattfindende Angriff der Electroden den Vergleich unsicher macht. Die fast vollkommene Uebereinstimmung zwischen Pt, Cl und C, Cl hat auch Macaluso schon bemerkt. [16]) Es sieht so aus, wie wenn die in die Chlorlösung tauchende Platte lediglich als Leiter dient und in der That kann man hier nicht von der electromotorischen Kraft reden, welche ein Gas erregt, sondern wir haben es einfach mit der electromotorischen Wirkung einer Flüssigkeit zu thun, welche mit dem Grade der Concentration der Flüssigkeit wächst.

Das Schwefelwasserstoffgas ist von ähnlicher Löslichkeit im Wasser, wie Chlor. Dennoch verhält es sich anders gegen Platin und Palladium, als gegen Retortenkohle. Die letztere tritt wieder nur als ein Körper auf, der in eine Lösung getaucht ist, von der er um so stärker electrisch erregt wird, je concentrirter die Lösung ist. Platin und Palladium werden schon durch die ersten Gasmengen stark erregt, sie entziehen dieselben offenbar der Flüssigkeit, um sie in oder auf sich zu verdichten.

Die übrigen in Betracht gezogenen Gase sind sehr wenig in Wasser löslich. Allerdings wird in der gewöhnlichen Form der Gasbatterie auch von ihnen zunächst etwas in der Leitungsflüssigkeit gelöst werden müssen, um wirksam zu werden, aber diese Menge ist zu geringfügig, um die Lösung wesentlich anders auf die Leiterplatte einwirken zu lassen, als die Flüssigkeit, welche gar kein Gas absorbirt hat. In diesen Fällen muss noch etwas Neues hinzukommen, um eine Spannungsdifferenz zu erzeugen, nämlich entweder eine Affinität (oder überhaupt eine Wirkung von Molecularkräften, durch welche die Gase sich der Metallplatte einverleiben), oder die Wirkung eines electrolysirenden

16) a. a. O. p. 362.

Stromes, welcher die Gase entweder ebenfalls in das Metall hineindrängt oder auf der Oberfläche desselben condensirt. Am Palladium zeigt der Wasserstoff dieses Eindringen im höchsten Maasse, am Platin in geringerem, an der Retortenkohle gar nicht. Die Nachhilfe der galvanischen Polarisation ist am Palladium ganz überflüssig, am Platin ist sie förderlich, an der Kohle nothwendig, um eine Spannungsdifferenz zu erzeugen. In gleicher Art, wie Wasserstoff wirken Kohlenoxyd und Aethylen, aber weit schwächer. Wenn wir dieselben durch galvanische Polarisation verdichten könnten, so würde das in allen drei Fällen nützlich, bei der Kohle sogar nöthig sein. Der Schwefelwasserstoff steht in Bezug auf sein Verhalten gegen Platin und Palladium dem Wasserstoff, in Folge seiner Löslichkeit dem Chlor nahe.

Ich habe einen Versuch angestellt, um zu erfahren, ob nicht auch das Chlor, das doch die Oberfläche der Metalle so leicht angreift, vielleicht in merklicher Weise in dieselben ein- oder durch sie hindurchdringe. Ganz ähnlich, wie es bei dem Versuche von Root geschah, wurden zwei Glasgefässe auf die beiden Seiten eines breit überstehenden Palladiumbleches b gekittet. Beide Gefässe wurden mit verdünnter Salzsäure gefüllt und in beide Palladiumelectroden, a und c, getaucht. Zwischen a und b wurde ein Strom geschlossen, so dass sich auf der a zugewandten Seite von b Chlor entwickelte. Andrerseits konnten b und c durch momentane Schlüsse mit dem Galvanometer verbunden werden. Zu meiner Verwunderung zeigte sich nach einiger Zeit eine electrische Differenz, in der aber nicht b, sondern c negativ erschien. Von dem sich entwickelnden Chlorgas waren durch die Atmosphäre hindurch Spuren an die Oberfläche der Flüssigkeit im anderen Gefässe und dadurch zunächst an die Electrode c gelangt. Dass auch am Platin geringe Spuren von Chlor sofort electromotorisch wirken,

hat schon Macaluso bemerkt und ich bin jetzt der Meinung, dass das Sauerstoffgas, welches ich für meine ersten Messungen an Gasbatterien benutzte, das ich aus chlorsaurem Kali dargestellt hatte, immer noch Spuren von Chlor mitgeführt hat, wiewohl ich glaubte, es durch Waschen hinreichend gereinigt zu haben, denn mit electrolytisch dargestelltem Sauerstoff gelingt es mir ebensowenig Platin, wie Palladium electromotorisch zu erregen. Ich veränderte nun meinen Apparat so, dass ich ihm die Gestalt eines u förmigen Rohres gab, dessen 80 cm. langer horizontaler Theil in der Mitte durch ein Palladiumblech in zwei Hälften geschieden wurde. Ich füllte zunächst beide Seiten mit verdünnter Schwefelsäure und entwickelte an der der Platte a gegenüberliegenden Seite von b Wasserstoff und zwar nur durch einen wenige Secunden dauernden Schluss. Sehr bald wurde die Wirkung des Wasserstoffes durch das Palladium hindurch merklich, die Platte b wurde auch auf der Rückseite positiv. Lange darf man den Versuch nicht fortsetzen, denn das Blech krümmt sich so stark, dass es bald von der Kittung losgerissen wird. Nun wurde ein neu hergerichtetes Rohr mit verdünnter Salzsäure gefüllt. Die lange Flüssigkeitsschicht liess gar nichts von dem sich entwickelnden Chlor entweichen, die Electrode c blieb auch völlig indifferent, bis die Platte b gänzlich durchfressen war. Um diesen Moment etwas genauer zu fixiren, füllte ich die verticalen Theile der u-förmigen Röhre bis zu möglichst verschiedenen Höhen mit der Flüssigkeit und wiederholte den Versuch. Wieder blieben b und c indifferent gegeneinander; plötzlich schlug der Galvanometerspiegel heftig aus, aber in diesem Moment begann auch die Flüssigkeit, sich auf beiden Seiten in's Gleichgewicht zu setzen. Nach diesen Versuchen dringt das Chlor nicht in ähnlicher Weise in das Palladium ein, wie der Wasserstoff.

Ich glaube hiernach behaupten zu dürfen, dass wir es

streng genommen mit einer electromotorischen Kraft der Gase überhaupt nie zu thun haben, sondern entweder mit Spannungsdifferenzen, welche durch verschiedenartige Leitungsflüssigkeiten hervorgerufen werden, oder mit Veränderungen der Metalle durch solche Gase, welche ihren gasförmigen Zustand durch Occlusion in Metallen oder durch Condensation an deren Oberfläche ganz aufgegeben haben, denn eine wirklich cohaerente Gasschicht, welche einen metallischen Leiter überzöge, würde ja denselben von der Leitungsflüssigkeit isoliren. —

Ich füge hier noch die Beschreibung eines Versuches bei, den ich schon vor längerer Zeit angestellt habe, um mir über die Wirksamkeit der Gase in der Gasbatterie Rechenschaft zu geben. Gaugain hat in der oben erwähnten Arbeit die Ansicht vertreten, die electromotorische Kraft der Gasbatterie sei lediglich der Verwandtschaft zuzuschreiben, mit welcher der Sauerstoff des Wassers und der durch das Platin condensirte Wasserstoff auf einander wirken. Ich habe hiergegen eingewandt, dass doch dieser Satz verallgemeinert werden müsse, da auch andere Gase electromotorisch wirken; er müsse also etwa so heissen: ein Gas wirkt dadurch electromotorisch, dass es sich unter katalytischer Mitwirkung des Platins mit einem Elemente des Wassers verbindet,[17]) Ob dieser Satz richtig ist, kann man nun durch folgenden Versuch erfahren. Ich füllte zwei Röhren, in deren jeder sich eine Platinplatte befand und welche wie gewöhnlich verdünnte Schwefelsäure enthielten, in einem dunklen Zimmer mit Chlor. Beide Platinplatten zeigten keine Spannungsdifferenz. Nun deckte ich über die eine Röhre eine gelbe Glasglocke und liess das Tageslicht auf beide Röhren fallen. Gewiss wurde jetzt die Einwirkung des Chlors auf den Wasserstoff des Wassers in der freien

17) Poggend. Ann. CXXXII. p. 458.

Röhre kräftiger, als in der gedeckten, es wurde aber keine Spannungsdifferenz sichtbar. Der oben ausgesprochene Satz ist demnach für Chlor gewiss unhaltbar. Für Wasserstoff ist er wohl noch weniger anwendbar, da sonst die Affinität des Wasserstoffs am Platin zum Sauerstoff des Wassers grösser sein müsste, wie die des Sauerstoffs zu dem an denselben bereits gebundenen Wasserstoff.

Endlich bemerke ich noch in Bezug auf die schon von Wiedemann [18]) in Zweifel gezogene Angabe Grahams, dass mit Wasserstoff beladenes Palladium stark magnetisch sei, dass es mir niemals geglückt ist, irgend eine Einwirkung des Wasserstoffpalladiums auf das Magnetometer wahrzunehmen.

Nachdem die vorstehende Mittheilung der k. Akademie übergeben war, ist mir das Aprilheft des Philosophical Magazine zugekommen, in welchem Herr Morley eine in Prof. Forsters Laboratorium ausgeführte Untersuchung über Groves Gasbatterie veröffentlicht. Morley kennt nur die älteren Arbeiten von Grove und Schönbein und die neueren von Gaugain. Die meinigen scheinen ihm nicht zu Gesicht gekommen zu sein.

Morley bestreitet ebenfalls die Ansicht, dass der Sitz der electromotorischen Kraft in Gasbatterien die Berührungsstelle von Metall, Flüssigkeit und Gas sei, er kommt aber zu dem Resultat, das ich in vorstehender Mittheilung ebenfalls nicht als allgemein gültig erklärt habe, dass der ganze Strom der Gasbatterie den aufgelösten Gasen seine Entstehung verdanke. Er lässt dabei auch die Ansicht nicht gelten, dass die allmähliche Stromabnahme einer geschlos-

---

18) Wiedemann Galvanismus 2. Aufl. I. p. 528.

senen Gasbatterie der eintretenden Polarisation zuzuschreiben sei, sondern sucht deren Grund lediglich in der Abnahme des in der Flüssigkeit aufgelösten Gasvolumens. Da er indess die electromotorischen Kräfte nicht durch momentane Stromschlüsse misst, wie Gaugain und ich es gethan haben, sondern dieselben aus der bei dauerndem Stromschluss beobachteten Stromstärke und dem Widerstande berechnet, so ist es nicht möglich, die primären Wirkungen von den secundären gesondert aus seinen Messungen herauszuerkennen. Dass eine derartige Vermischung nicht vermieden ist, zeigt auch der Satz, zu welchem Morley gelangt: dass die electromotorische Kraft der Gasbatterie nicht constant ist, sondern mit dem Widerstande steigt.