IX. *Kann der galvanische Strom das Wasser ohne dessen Zersetzung durchlaufen;*
von Hrn. A. De la Rive.

(*Bibl. univ. Mai 1856 P. XXXII, p. 38.*)

Die Frage, welche den Titel dieses Aufsatzes bildet, ist seit einiger Zeit der Gegenstand lebhafter Erörterungen unter den Physikern gewesen. Einerseits sind Hr. Faraday und Hr. Foucault geneigt, sie bejahend zu beantworten, während andererseits die deutschen Physiker und namentlich Hr. Buff zur entgegengesetzten Beantwortung neigen. Was mich betrifft, so möchte ich mich dieser letzten Ansicht anschließen und dafür habe ich die Gründe in meinem *Traité d'électricité* angegeben¹⁾. Dagegen hat Hr. Despretz, zu Gunsten des Hrn. Faraday und Hrn. Foucault, eine Reihe sehr sorgfältiger Versuche beigebracht, mit denen wir unsere Leser bekannt machen wollen, und zwar durch wörtliche Wiederholung der Mittheilung, die der gelehrte französische Physiker darüber der Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 21. April 1856 gemacht hat²⁾.

»In einer Abhandlung, in welcher ich hauptsächlich untersuchte, ob die Salpetersäure in der Grove'schen oder der Bunsen'schen Kette einen Einfluss auf das Verhältniß zwischen der inneren und der äußeren Kraft ausübe, habe ich angenommen, daß, wenn eine unwirksame Elektrizitätsmenge durch das Voltameter geht, diese Menge sehr klein sey (*Compt. rend. T. XXIII, 1851*). In einem Zusatz zu dieser Abhandlung habe ich nachgewiesen, daß wenn ein elektrischer Strom durch mehrere Voltameter geht, von denen das eine destillirtes Wasser enthält, und die anderen mit einem in irgend einem Grade angesäuerten Wasser gefüllt sind, in jedem dieser Voltameter ein gleiches

1) *Traité d'électricité théorique et appliquée, T. II, p. 359.*

2) *Compt. rend. de l'acad. d. Scienc. T. 42, p. 707.*

Gasvolum entwickelt wird, was beweist, daß das mehr oder weniger große Leitvermögen des Wassers die etwa unwirksam durch die Voltameter gehende Elektrizitätsmenge gar nicht abändert. Einige Versuche ließen mich immer glauben, daß der Antheil von Elektrizität, welchen der auf seinem Wege befindliche Flüssigkeitsfaden entgeht, sehr klein ist (*Compt. rend. T. XXVIII; 1854*).«

»Die Resultate, welche ich heute der Akademie zu überreichen die Ehre habe, scheinen von der Art, diese Betrachtungsweise zu verstärken.«

»Schon mehrmals habe ich in früheren Jahren einige Versuche gemacht mit dem zusammengesetzten Mikroskop und mit dem durch elektrisches Licht beleuchteten Sonnenmikroskop. Neuerlich habe ich diese Versuche wiederholt und die Resultate scheinen mir werth, der Akademie vorgelegt zu werden.«

»Ich richtete die Versuche folgendermaßen ein. Unter das Objectiv eines zusammengesetzten 70 Mal vergrößernden Mikroskops von Hrn. Nachez stellte ich ein kreisrundes Näpfchen voll destillirten Wassers und befestigte in diesem Näpfchen zwei etwa 0,2 Millim. dicke Platindrähte, die in Glasröhren eingeschmolzen waren. Die Länge ihres eingetauchten Theils betrug ungefähr 1 Centm. und der gegenseitige Abstand ihrer Enden ungefähr 3 Millimeter. Mittelst dieser Drähte leitete ich den Strom einer sehr schwachen Säule durch das Näpfchen und betrachtete das Ende der Drähte mit dem Mikroskop.«

»Die Drähte waren bis zur Rothgluth erhitzt, dann in heißer Salpetersäure gebracht und endlich in destillirtem Wasser abgespült worden.«

»Jedes Element der Säule bestand aus einem porösen Gefäß, gefüllt mit benästem Sand, einer cylinderförmig um das Gefäß herumgebogenen Zinkplatte und endlich einem Glasbecher, dessen Mitte das poröse Gefäß einnahm. Ich goß Wasser in den Becher und, wenn das Niveau desselben in dem Becher eben so hoch war wie in dem porösen Gefäß, legte ich auf den Sand ein Stück Kupfer-

vitriol, so groß wie eine Nuss. Der Strom ging durch das Näpfchen und durch ein von Hrn. Ruhmkorff gefertigtes Galvanometer von 1500 Windungen. Ein einziges Element gab nur eine schwache Ablenkung, zwei Elemente gaben eine bleibende Ablenkung von 15° bis 20° . Während 18 Minuten erblickte man nichts an den Drähten.«

»Man fügte ein drittes Element hinzu, aus dem man die Hälfte des Wassers fortgenommen hatte. Die bleibende Ablenkung des Galvanometers war 30° ; die Zersetzung begann.«

»Man vervollständigte das dritte Element; die bleibende Ablenkung stieg auf 50° ; die Zersetzung zeigte sich an beiden Drähten.«

»Man unterbrach den Versuch und reinigte die Drähte mit einem dünnen Platindraht. Man fing den Versuch mit 2 und 3 Elementen wiederum an und erhielt nahe dieselben Resultate.«

»Bei den Versuchen, welche ich vor einigen Tagen wiederholte, wandte ich ein etwa 300 Mal vergrößerndes Sonnenmikroskop an. Ich beleuchtete dasselbe durch das Licht von 100 Bunsen'schen Elementen mittels des Dubosq'schen Apparats. Ein Kasten von 5 Centm. Tiefe, gefüllt mit einer Alaunlösung, löschte einen bedeutenden Theil der von dem Volta'schen Bogen ausgesandten strahlenden Wärme aus.«

»Zwei Platindrähte, eingeschmolzen wie die schon erwähnten, waren befestigt in einem Troge mit parallelen Platten. Der Trog enthielt destillirtes Wasser bis über die Drähte. Der Abstand der Drähte betrug etwa 2 Millimeter.«

»Zwei der oben beschriebenen Elemente gaben am Galvanometer eine bleibende Ablenkung von 15° . Es fand keine Zersetzung statt.«

»Die Vereinigung von 3 Elementen bewirkte eine Ablenkung von 45° und eine sichtbare Zersetzung an beiden Drähten.«

»Man nahm ein Element fort, so daß deren zwei blie-

ben. Das Galvanometer zeigte 10° . Man löschte das elektrische Licht aus und liefs den Versuch 15 Minuten gehen; darauf das Mikroskop von Neuem beleuchtet, sah man nichts an den Drähten.«

»Bei den Versuchen mit 2 und mit 3 Elementen hatten sich die Drähte mit all den Gasen bekleiden müssen, mit denen sie sich bekleiden konnten; wenn während des letzten Versuchs das Wasser zersetzt worden wäre, so würde man einige Blasen wahrgenommen haben.«

»Es ist unumgänglich, den Versuch gehen zu lassen, ohne das Licht auf das Mikroskop und das Kästchen zu richten. Denn da die strahlende Wärme nicht ganz von der Alaunlösung absorbirt wird, so gelangt von ihr noch so viel zum Brennpunkt des Mikroskops, dafs sie eine Entwicklung der im Wasser enthaltenen Luft veranlafst; diese Luft setzt sich an die Drähte und das kann die Quelle grober Fehler werden.«

»Man wiederholte diese Versuche mehrmals für verschiedene Grade des Galvanometers und erhielt dieselben Resultate.«

»Als die Säule aus 4 Elementen bestand, war die Gasentwicklung am negativen Draht, d. h. an dem mit dem Zink - Ende verknüpften, reichlich. Am positiven Draht war die Entwicklung bei weitem nicht proportional, wie wir das bei schwachen Intensitäten immer bemerkt haben.«

»Golddrähte, Platindrähte von 0,1 Millim. Durchmesser und 1 Millimeter Länge des eingetauchten Theils lieferten gleiche Resultate.«

»Das Galvanometer mit 1500 Windungen hat eine zu derlei Versuchen hinlängliche Empfindlichkeit. Folgende Zahlen sind geeignet die Empfindlichkeit desselben zu charakterisiren. Ein Platindraht von 1 Millim. Durchmesser und ein Kupferdraht von gleicher Dicke gaben einen Ausschlag von 40° , wenn sie, 1 Centm. von einander, 3,5 Centimeter tief eingetaucht wurden; bald kam die Nadel auf 2 oder 3° zurück.«

»Unter denselben Umständen gaben ein Zinkdraht und

ein Kupferdraht von 1 Millm. Durchmesser eine bleibende Ablenkung von 60", nach einem Ausschlage von mehr als 90".«

»Aus den angeführten Versuchen geht hervor, *dafs ein schwacher Volta'scher Strom, dessen Intensität durch 20° und weniger des bezeichneten Galvanometers ausgedrückt wird, das reine Wasser durchläuft, ohne dasselbe zu zersetzen.* Diese Quantität ist so klein, dafs sie mit den empfindlichsten Bussolen nicht wahrgenommen wird. Sie würde weniger stabile Flüssigkeiten als das Wasser zersetzen.«

»Ich hatte zur Absicht, einige Versuche so einzurichten, dafs man kleine Glocken in das Nöpfchen tauchte und darüber ein Vacuum herstellte. Ich glaubte aber, dieses Verfahren würde weniger Gewifsheit darbieten als die von mir angewandten. Es würde sich zu wenig Gas entwickeln, um eine Analyse zu machen; es würde also schwer halten die aus der Luft des Wassers herstammenden Gase von den aus der Zersetzung desselben entsprungenen zu unterscheiden.«

»Bei diesen Versuchen hat man Gelegenheit mehre Bemerkungen zu machen, z. B. die, dafs, ehe die Zersetzung des Wassers wirklich eintritt, der *positive* Platindraht sich mit mehren Gasblasen bekleidet. Es ist wahrscheinlich, dafs der Strom, welcher nicht stark genug ist, die den Sauerstoff und den Wasserstoff zu Wasser vereinigende Affinität aufzuheben, doch im Stande ist, die schwache Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasser zu überwinden. Dieser Sauerstoff begiebt sich zum positiven Draht. Man hat diese Erscheinung bei den vorstehenden Versuchen oft beobachtet, besonders wenn das Nöpfchen von dem intensiven Licht des Sonnenmikroskops getroffen wurde. Es geschieht sogar, dafs sich der negative Draht mit einigen Blasen bekleidet, aber vor allem ist es der positive.«

»Dagegen bekleidet sich der negative Draht, wenn die Zersetzung beginnt und der Strom nur schwach ist, z. B. nur der von 4 kleinen Elementen, mit Wasserstoffblasen

in seiner ganzen Erstreckung, ehe man einige Blasen am positiven Draht erblickt.«

»Die Physiker sind getheilter Meinung über die Frage, welche ich in dieser kurzen Notiz behandle; Einige wären und sind der entgegengesetzten Ansicht. Ich habe mithin bei diesem Gegenstand keine Initiative, wenn es nicht etwa in der Experimentirweise ist. Ich wollte nur zeigen, ob ich die Frage entscheiden könnte durch einige, von den vor mir angestellten, verschiedene Versuche. In dieser Absicht gebrauchte ich das zusammengesetzte Mikroskop und das Sonnenmikroskop. Ich habe die Zersetzung des Wassers unter den angezeigten Umständen nicht constatirt; ich sage blofs, dafs ich dieselbe nicht beobachtet habe; ich würde das Gegentheil mit derselben Gleichgültigkeit sagen, wenn ich es beobachtet hätte.«

»Ich weifs wohl, dafs die Physiker, welche die Möglichkeit des Durchgangs eines schwachen Stromes durch das Wasser ohne Zersetzung desselben gänzlich verwerfen, die Resultate meiner Versuche durch Condensation der Gase an den Elektroden erklären werden. Denjenigen aber, welche diese Notiz mit Achtsamkeit lesen werden, wird diese Condensation wenig wahrscheinlich vorkommen.«

»Kurz, nach meinen Versuchen bin ich zu glauben veranlafst, dafs sehr schwache Ströme das Wasser durchlaufen, ohne es zu zersetzen. Ich wage zu hoffen, dafs die Physiker, welche meine Versuche wiederholen, zu gleicher Folgerung werden geführt werden.«

Die Richtigkeit der von Hrn. Despretz beobachteten Thatfachen vollkommen annehmend, kann ich doch nicht aus ihnen dieselben Folgerungen ziehen wie er. Anders gesagt: daraus, dafs keine Gase sichtbar sind, wenn ein sehr schwacher Strom durch das Wasser geht, kann ich noch nicht entscheidend schliessen, dafs keine elektrolytische Zersetzung des Wassers stattgefunden habe.

Bemerken wir zuvörderst, dafs wenn der durchgehende Strom sehr schwach ist, die Gase sich an der Oberfläche der Elektroden in so geringer Menge und in so feinen

Bläschen entwickeln, daß sie vom Wasser gelöst werden, bevor sie Zeit haben sich so zu vergrößern, daß sie entweichen. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur zu verfolgen, in welcher Weise die Gasentwicklung geschieht, wenn der Strom, welcher sie erzeugt, hinreichend ist sie zu veranlassen, doch aber noch eine sehr geringe Intensität besitzt. Noch mehr im Jahre 1843 habe ich beobachtet, und, wie ich glaube hat Hr. Matteucci schon vor mir dieselbe Beobachtung gemacht, daß derselbe Strom, der zwischen feinen Spitzen als Elektroden eine Gasentwicklung veranlaßt, sie nicht mehr giebt, wenn man als Elektroden Platten von einigen Quadrat-Centimetern nimmt, was davon herrührt, daß die entwickelten Gase, weil sie auf großen Flächen verbreitet sind, sich leichter lösen. Es ist wahrscheinlich, daß wenn Hr. Despretz feine Wollaston'sche Platinspitzen statt der zwar feinen aber doch 3 Millim. langen Drähte angewandt hätte, er einige Gasblasen bei demselben Strom würde wahrgenommen haben, der ihm an seinen Drähten keine gab. Das Erscheinen oder Nichterscheinen des Gases ist also nur die Folge von Verhältnissen, die zwischen der Intensität des Stroms, der Oberflächengröße der Elektroden, und der mehr oder weniger großen Lösekräft der elektrolytischen Flüssigkeit vorhanden sind.

Man kann daher bei den Versuchen des Hrn. Despretz das Ausbleiben einer Gasentwicklung nicht als Beweis ansehen, daß das Wasser nicht zersetzt worden sey. Das einzige Kriterium, welches diese Frage entscheiden kann, ist: zu wissen, ob die Elektroden, welche den Strom eine Zeit lang durch die elektrolytische Flüssigkeit leiteten, polarisirt sind oder nicht, Nun aber habe ich noch nicht einen Fall gefunden, in welchem nicht selbst der schwächste Strom, nach dem Durchgang durch eine solche Flüssigkeit, den Elektroden, welche diese Flüssigkeit in die Kette brachten, eine sekundäre Polarität mitgetheilt hätte, die fähig war, die Galvanometernadel fast eben so stark abzulenken als in umgekehrter Richtung der durchgeleitete Strom. Diese

Polarität ist ein Beweis, daß eine Gasentwicklung an der Oberfläche der beiden Elektroden stattfand und folglich, daß das Wasser zersetzt wurde.

In vielen Fällen, wo die Gase nicht an der Oberfläche der Elektroden sichtbar sind, kann man dennoch ihre Gegenwart nachweisen, wenn man über der elektrolytischen Flüssigkeit ein Vacuum herstellt. Man sieht dann sogleich das in der Kette gebrachte Galvanometer eine Zunahme der Stromstärke anzeigen, was davon herrührt, daß man mit der Verminderung des atmosphärischen Drucks, der das Anhaften der Gase an der Oberfläche der Elektroden unterstützt, diesen Gasen theilweis zu entweichen gestattet und somit das Hinderniß schwächt, welches sich dem Durchgang des Stromes widersetzt¹⁾.

Ich kann diese Bemerkungen über die jüngsten Versuche des Hrn. Despretz nicht schließen, ohne anzuerkennen, daß wenn auch, wie ich überzeugt bin, keine Bewegung der Elektricität im Wasser stattfinden kann, ohne daß nicht dieselbe von einer elektrolytischen Zersetzung begleitet ist, es doch Fälle giebt, wo eine andere Kraft als die zersetzende auf die Flüssigkeit zu wirken scheint; ich meine nämlich die Triebkraft (*force impulsive*) vermöge welcher das Wasser unter dem Einfluß des von ihm fortgepflanzten Stromes vom positiven zum negativen Pol getrieben wird. Ob dieses von Porret entdeckte und mit so vieler Sorgfalt von Hrn. Wiedemann studirte Phänomen, wie Hr. Graham voraussetzt, eine besondere elektrolytische Zersetzungsweise oder von der Elektrolyse ganz unabhängig sey? — Was mir für diese letztere Meinung zu sprechen scheint, ist: daß dieser Antrieb desto stärker ist, je weniger leitend der flüssige Körper und folglich je weniger stark die elektrolytische Zersetzung ist. Rührt er davon her, daß die mit den Elektroden im Contact stehenden Wassertheilchen sich wie isolirende Körper mit

1) Man sehe für diese und analoge Resultate die von mir im Jahre 1844 veröffentlichten Untersuchungen (*Comp. rend. Apr. 1843 und Archiv. de l'Electr., T. III, p. 160.*)

derselben Elektrizität laden wie die dieser Elektroden, und werden sie deshalb abgestoßen; allein weshalb werden denn die, welche mit der positiven Elektrode in Contact stehen, stärker abgestoßen als die die negative berührenden? Wie dem auch sey, das erwähnte Phänomen verdient noch näher studirt zu werden, damit man die Natur desselben besser beurtheilen und seine Beziehungen zu anderen Effecten des elektrischen Stroms entdecken könne; nur begnüge ich mich zu bemerken, dafs man es bisher niemals hervorgebracht hat, ohne dafs es nicht mit einer elektrolytischen Zersetzung begleitet gewesen wäre.

*X. Untersuchungen über die Frage, ob der Strom
der Säule das Wasser ohne dessen Zersetzung
durchlaufen könne;
von den HH. Van Breda und Logeman.*

(Aus einem Briefe an Hrn. De la Rive. *Bibl. univ.* 1856 *Sept.*
T. XXXIII, p. 14.)

— **W**ir benutzen diese Gelegenheit¹⁾, um Sie wissen zu lassen, dafs wir die Idee verwirklicht haben, welche Sie in einer Sitzung der Akademie der Wissenschaften zu Paris, nach Lesung der Notiz des Hrn. Despretz, über die an dünnen Platin-Elektroden im Wasser bei einem schwachen Strom unter dem Mikroskop beobachteten Erscheinungen ausgesprochen haben. Zu dem Ende haben wir den von diesen Gelehrten angewandten Apparat so scrupulös wie möglich nachgeahmt. Der Durchmesser der Platindrähte, die Länge ihrer nicht vom Glasrohre beklebten Enden und die Entfernung, in welcher sie im destillirten Wasser von einander gehalten wurden, waren genau so, wie Hr. Despretz angab. Die angewandten Elemente

1) Nämlich der Mittheilung eines anderen Aufsatzes, der im ersten Heft des folgenden Jahrgangs dieser Annalen erscheinen wird. (P.)