IX. *Ueber die Rolle, welche der Sauerstoff in der
Grove'schen Gassäule spielt;
von C. F. Schoenbein.*

Schon geraume Zeit, bevor Hr. Grove seine interessante Gassäule construirte, hatte ich die Thatsache ermittelt, daß Platin in einer Wasserstoffatmosphäre sich schnell positiv polarisirt und das so beumstandete Metall, mit gewöhnlichem Platin Volta'sch combinirt, eine wirksame Kette bildet, während gewöhnliches Sauerstoffgas auf das Platin keinen merklichen, d. h. nicht den entgegengesetzten Volta'schen Einfluß ausübt. Ich schrieb daher dem am Platin haftenden Wasserstoff ein elektromotorisches Vermögen zu, ähnlich dem, welches Zink, Eisen u. s. w. gegenüber dem Platin besitzt, und hielt den gewöhnlichen Sauerstoff für einen Volta'sch indifferenten Körper. Da auch Gold, Silber, Kupfer u. s. w., wenn diese Metalle bei der Elektrolyse des Wassers als negative Elektroden dienen, sich positiv polarisiren, von freiem Wasserstoffgas aber nicht zu einem merklichen Grade in diesen Zustand versetzt werden, so vermuthete ich, daß die Ursache dieser positiven Polarität ein Wasserstoffsuboxyd seyn möchte, welches sich bei der Wasserelektrolyse an jenen Elektroden auf eine secundäre Weise bilde, wie ich andererseits angenommen, daß die negative Polarisation, welche an den positiven Elektroden unter den eben erwähnten Umständen auftritt, von einem Wasserstoff-superoxyd (dem Ozon) herrühre, das sich ebenfalls in Folge der Wasserelektrolyse an den positiven Elektroden erzeugt. Der erwähnten Thatsachen halber sprach ich zu seiner Zeit die Vermuthung aus, es möchte vielleicht unter dem Einfluß des Platins aus Wasserstoffgas und Wasser ein Wasserstoffsuboxyd entstehen, und dieses eigentlich die Ursache der positiven Polarität seyn, welche das genannte Metall in einer Wasserstoffatmosphäre erlangt; der isolirte Wasserstoff also eben so wenig eine positiv elektromotorische

Kraft besitze, als der isolirte Sauerstoff die entgegengesetzte.

Die Abhandlung des sinnreichen englischen Physikers über die Volta'sche Gasbatterie, welche in dem letzten Ergänzungshefte dieser Annalen abgedruckt ist, giebt mir Veranlassung, noch einmal auf die Frage: welche Rolle der Sauerstoff in der besagten Gassäule spiele, zurückzukommen. Wenn ich anders die Ansicht Hrn. Grove's richtig verstanden habe, so geht dieselbe dahin, dafs zur Stromerzeugung freier Sauerstoff an dem einen Ende einer stetigen Reihe von Wassertheilchen eben so nothwendig sey, als es freier Wasserstoff am andern Ende dieser Reihe ist, und dafs zwischen beiden Elementen zwar ein elektromotorischer Gegensatz bestehe, der Wasserstoff aber nicht mehr elektropositiv, als der Sauerstoff elektronegativ sey. Einen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme findet Hr. Grove in der Thatsache, dafs eine mit blofsem Wasserstoff construirte Gassäule nach einiger Zeit keinen Strom mehr liefert, falls nämlich der Zutritt von Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft zu der Flüssigkeit der Säule vollständig unterbrochen wird. Das Aufhören des Stromes tritt nach Hrn. Grove dann ein, wann die die negativen Platinelektroden der Gassäule umgebende Flüssigkeit an freiem Sauerstoff gänzlich erschöpft ist. Diese Thatsache beweist meines Bedünkens nicht, was sie beweisen soll, und hat meine ursprüngliche Ansicht über die Volta'sche Bedeutung des Sauerstoffs in der Grove'schen Gassäule nicht im Mindesten verändert. Die Gründe, welche mich bestimmen, auf derselben zu beharren und immer noch anzunehmen, dafs der Wasserstoff in der erwähnten Vorrichtung mit Bezug auf die in ihr stattfindende Stromerzeugung eine primitive, der Sauerstoff dagegen nur eine secundäre, d. h. depolarisirende Rolle spiele, sind Folgende:

1) Wasser, aus welchem der darin gelöste atmosphärische Sauerstoff mit größter Sorgfalt entfernt worden, z. B. durch Auskochen oder Behandlung mit Schwefelwasserstoff u. s. w., liefert immer noch einen Strom, wenn sich an dem

einen Ende einer stetigen Reihe von Molecülen dieser Flüssigkeit freier Wasserstoff und Platin befindet, und die Kette durch dieses Metall geschlossen wird. Allerdings hört dieser Strom bei völligem Luftabschlufs nach einiger Zeit auf, was aber nach meinem Dafürhalten seinen Grund einzig und allein in der positiven Polarisation der negativen Elektroden der Gassäule hat, welche Polarisation bald so bedeutend wird, dafs dieselbe der an den positiven Elektroden wirksamen elektromotorischen Kraft des Wasserstoffs das Gleichgewicht zu halten im Stande ist. Dafs unter den angegebenen Umständen die negativen Elektroden wirklich positiv polarisirt werden, zeigt der unmittelbare Versuch. Irgend eine Substanz oder Mittel, wodurch diese Polarisation aufgehoben, d. h. der an den negativen Elektroden haftende Wasserstoff (oder Wasserstoffsuboxyd) weggeschafft wird, verursacht auch wieder die ursprüngliche Strömung. Wir wissen nun, dafs Platin von reiner Oberfläche mit Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff in Berührung gesetzt, diese Gase selbst bei gewöhnlicher Temperatur zum Verschwinden bringt, indem es Wasserbildung verursacht. Der gleiche Vorgang findet in der Grove'schen Gassäule statt, in den Röhren nämlich, welche den Sauerstoff enthalten. Befände sich in diesen Röhren anstatt des Platins ein anderes Metall, das die Verbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff nicht zu bewerkstelligen vermöchte, so würde der dort befindliche Sauerstoff völlig nutzlos seyn, d. h. zur Stromverstärkung nichts beitragen.

Würde der Wasserstoff, welcher an den negativen Elektroden der Gassäule auf elektrolytischem Wege ausgeschieden wird, an derselben vollständig haftend bleiben, so könnte allerdings aus leicht einsehbaren Gründen der Strom dieser Säule nur von unendlich kurzer Dauer seyn, in der Wirklichkeit also gar kein Strom stattfinden; allein die Flüssigkeit, welche die genannten Elektroden umgiebt, nimmt sofort einen Theil des an ihnen ausgeschiedenen Wasserstoffs auf, wie diess meine Versuche über die sogenannte Polarisation des Wassers u. s. w. gezeigt haben. (Läfst man näm-

lich durch reines, oder besser, durch gesäuertes Wasser einen noch so schwachen Strom gehen, so wird diese Flüssigkeit polarisirt werden, d. h. eine Kette bilden, die beim Schliessen mit Platin einen secundären Strom erzeugt, dessen Richtung entgegengesetzt ist derjenigen, in welcher der primitive Strom durch die Flüssigkeit gegangen. Aus dieser Thatsache habe ich den Schluß gezogen, daß die Flüssigkeit des Schenkels, welcher mit dem negativen Pole in Verbindung gestanden, Wasserstoff enthalte, herrührend von der durch den primitiven Strom verursachten Wasserelektrolyse; denn ganz dieselbe Stromerscheinung tritt ein, wenn wasserstoffhaltiges Wasser mit gewöhnlichem Volta'sch zur Kette combinirt, und diese durch Platin geschlossen wird.) Da aber der mit den negativen Platinelektroden außer Berührung getretene Wasserstoff nicht mehr elektromotorisch wirken kann, so sieht man leicht ein, daß unter solchen Umständen auch die positive Polarisation der negativen Elektroden der elektromotorischen Kraft an den positiven Platinelektroden (in den Wasserstoffröhren der Grove'schen Gassäule) nicht das Gleichgewicht zu halten vermag. Es begreift sich aber auch unschwer, daß bei geschlossener Säule die negativen Elektroden endlich mit so viel Wasserstoff umgeben werden müßten, daß die hierdurch veranlafte positive Polarisation den primitiven Strom aufhebt.

2) Als Gegenstück zu einer mit bloßem Wasserstoff construirten Gaskette oder Gassäule kann die Ozonkette angesehen werden; denn setzt man ozonhaltige Luft oder ozonisirten Sauerstoff an das eine Ende einer stetigen Reihe von Wassertheilchen, und schließt man diese Reihe zum Volta'schen Kreis, so entsteht ein Strom, der sich vom Wasser aus gegen das Ozon bewegt, während in der Wasserstoffkette der Strom vom Wasserstoff gegen das Wasser geht; es verhält sich somit das Ozon elektro-negativ, der Wasserstoff positiv. Der durch die Ozonkette erzeugte Strom ist anfänglich ebenfalls ziemlich stark, verliert aber bald an Energie, indem sich die positive Elektrode der

Kette negativ polarisirt. Dadurch, daß man diese Polarisation (in unserer Kette von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd herrührend) mit Hülfe leicht oxydirbarer Materien oder sonstiger Mittel (z. B. durch Herausnahme der positiven Elektrode und Erhitzung derselben) vermindert oder gänzlich aufhebt, wird auch der primitive Strom der Kette theilweise oder völlig wieder zum Kreisen gebracht.

Sey nun das Ozon, nach Berzelius's Meinung bloßer Sauerstoff von einer gewissen allotropischen Modification, oder, nach meiner Ansicht, ein Wasserstoffsuperoxyd: jedenfalls beruht dessen elektromotorisches Vermögen auf dem in ihm (dem Ozon) enthaltenen Sauerstoff, und ist dieses Vermögen von der Art, daß es einen Strom hervorruft, ohne daß an dem Ende der stetigen Reihe von Wassertheilchen, das demjenigen entgegengesetzt ist, an dem das Ozon sich befindet, freier Wasserstoff vorhanden zu seyn braucht.

Diese Thatsache scheint mir ganz entschieden gegen die Grove'sche Ansicht zu sprechen, gemäß welcher beide Bestandtheile des Wassers im freien Zustande zur Stromerzeugung erforderlich sind. Denn wenn der englische Physiker die elektromotorische Ueberlegenheit des Wasserstoffs über den Sauerstoff nur als scheinbar bezeichnet und den Grund derselben in dem zufälligen Umstande findet, daß atmosphärischer Sauerstoff überall, namentlich auch im Wasser, vorhanden und schwer aus demselben gänzlich zu vertreiben sey, so kann Hr. Grove in Bezug auf die Ozonkette keine solche Argumentation anwenden, da sicher ist, daß weder in der atmosphärischen Luft, noch im Wasser freier Wasserstoff sich vorfindet. Wäre Hrn. Grove's Ansicht gegründet, so sollte das Ozon, mit Wasser Volta'sch combinirt, keine wirksame Kette bilden. Es verdient hier noch bemerkt zu werden, daß eine solche Ozonkette auch durch andere Metalle, als Platin, z. B. durch Gold, Silber u. s. w., geschlossen werden kann, ohne deshalb aufzuhören wirksam zu seyn.

3) Der letzt besprochenen Kette ganz analog sind die

mit einem metallischen Superoxyd und Wasser construirten Volta'schen Vorrichtungen. Wird an das eine Ende einer stetigen Reihe von Wassertheilchen das Superoxyd des Mangans, Bleis u. s. w. gesetzt, und das Ganze durch Platin zum Volta'schen Kreise geschlossen, so tritt ein merklich starker Strom auf, der ebenfalls vom Wasser aus gegen das Superoxyd sich bewegt, ohne daß freier Wasserstoff an das andere Ende der Reihe der Wassertheilchen gesetzt zu werden braucht. Natürlich hört auch dieser Strom in Folge der negativen Polarität, welche die positive Elektrode annimmt, nach einiger Zeit auf. Die erwähnte Stromerscheinung hat ihre nächste Ursache in dem zweiten Sauerstoffatom des Superoxyds, welches Atom in dem Zustande sich befindet, den ich mit dem Worte »oxylisirt« bezeichne. Es hat, mit andern Worten, dieses Sauerstoffatom eine Beschaffenheit ganz ähnlich oder vielmehr gleich derjenigen des Sauerstoffs eines Wassertheilchens, welches eben in der Elektrolyse begriffen ist. Es besitzt nämlich in beiden Fällen dieser Sauerstoff das Vermögen, mit dem Wasserstoff eines ihm benachbarten Wassertheilchens sich zu verbinden und den von dem letzteren getrennten Sauerstoff in den oxylisirten Zustand zu versetzen, falls nämlich die Theile einer solchen Vorrichtung eine in sich selbst zurückkehrende Linie oder eine geschlossene Kette bilden. Wie auf einem Wechsel von Oxylation und Desoxylation des Sauerstoffs und Wassers die Elektrolyse des letzteren beruht, und welche Bedeutung der oxylisirte Sauerstoff, also auch die Superoxyde in Volta'scher Beziehung haben, darüber werde ich später meine Ansichten auseinanderzusetzen mir erlauben.

Stellt man Chlor an das eine Ende einer stetigen Reihe von Chlorwasserstofftheilchen und schließt man diese Reihe durch Platin zur Kette, so entsteht ein Strom, der vom Chlorwasserstoff aus gegen das Chlor sich bewegt, und wird gleichzeitig die positive Platinelektrode in Folge des an ihr auf elektrolytischem Wege ausgeschiedenen Chlors negativ polarisirt; weshalb auch nach einiger Zeit der Strom

aufhört. Wird Wasserstoff an das eine Ende einer stetigen Reihe von Chlorwasserstofftheilchen gebracht und diese Reihe durch Platin zum Volta'schen Kreise geschlossen, so tritt ebenfalls ein Strom auf, der vom Wasserstoff gegen den Chlorwasserstoff sich bewegt. Aus dieser Thatsache erhellt, dafs wie eine stetige Reihe von Wassertheilchen einen Strom erzeugt dadurch, dafs an das eine Ende dieser Reihe nur Wasserstoff oder aber nur oxylisirter Sauerstoff gestellt und dieselbe durch Platin zur Kette geschlossen wird, so auch eine stetige Reihe von Chlorwasserstoffmolecüle sich verhält, falls man an ein Ende derselben entweder nur Wasserstoff oder nur Chlor bringt. Das gleiche Resultat wird erhalten, wenn man ein flüchtiges elektrolytisches Metallchlorid anstatt der Chlorwasserstoffsäure anwendet.

Brom und Bromwasserstoff oder elektrolytische Bromide, Jod und Jodwasserstoff oder elektrolytische Jodide befinden sich im gleichen Falle. Kann aber Chlor allein mit Chlorwasserstoff oder z. B. mit Zinnchlorür, oder Wasserstoff und Zinn allein mit Chlorwasserstoff oder Zinnchlorür wirksame Ketten bilden, so darf man sich wohl nicht verwundern, wenn unter gegebenen Umständen der (oxylisirte) Sauerstoff allein mit Wasser, oder der Wasserstoff allein (bei Anwesenheit von Platin) sich in gleicher Weise verhalten.

Nach meinem Dafürhalten sind die sogenannten einfachen Salzbildner die Superoxyde noch nicht isolirter Radicale, und enthalten, wie die bekannten Superoxyde, oxylisirten Sauerstoff, der jenen wie diesen ihr ausgezeichnetes elektromotorisches Vermögen ertheilt. Deshalb stelle ich auch die Chlor-, Brom- und Jodketten zusammen mit denen des Ozons und der metallischen Superoxyde. Sey dem aber wie ihm wolle, die Thatsache, dafs diese Ketten wirksam sind bei Anwendung eines Elektrolyten, dessen Kation Wasserstoff ist, ohne dafs hiezu freier Wasserstoff erforderlich ist, scheint mir jedenfalls so sehr zu Gunsten der von Hrn. Grove bestrittenen Ansicht über die vom

Sauerstoff in der Gassäule gespielten Rolle zu sprechen, dafs es mir unmöglich ist, dieselbe aufzugeben. Auch bin ich überzeugt, der ausgezeichnete englische Physiker werde der erste seyn, welcher die von mir vorgebrachten Gründe mit der an ihm sowohl bekannten Unpartheillichkeit würdigen werde.

Basel im Januar 1848.

X. *Ueber die Reflexion des Lichts an durchsichtigen Substanzen; von Hrn. Jamin.*

Aus Versuchen, die später wohl noch ausführlich veröffentlicht werden, schliesst der Verfasser:

1) dafs es keine das Licht vollständig polarisirende Substanz gebe;

2) dafs ein geradlinig polarisirter Strahl sich durch Reflexion immer in einen elliptisch polarisirten verwandele;

3) dafs die Phasendifferenz von π zu 2π übergehe, wenn die Incidenz von 0° auf 90° wächst.

4) Dafs die Polarisation der Vollständigkeit desto näher komme und die Fresnel'schen Gesetze desto richtiger werden, je mehr der Refraktionsindex der Substanz abnimmt.

Folgenden Versuch hält er für den entscheidenden. Einen polarisirten Sonnenstrahl lasse man an irgend einer Substanz reflectiren und fange das Licht mit einem Quarzcompensator (*compensateur de quartz à franges parallèles*) auf. Geschieht die Reflexion ohne Phasenveränderungen, so dürfen seine Fransen nicht verschoben seyn. Sind sie dagegen nach einer oder der andern Seite verschoben, so folgt, dafs die polarisirten Strahlen in den Hauptazimuten eine Phasendifferenz erlitten haben, welche die Verschiebung der Fransen kennen lehrt. Der Versuch zeigt, dafs diese Verschiebung bei allen starren Substanzen immer in der Nähe des Polarisationswinkels stattfindet, was für ein Brechvermögen sie auch besitzen mögen. (*Compt. rend., T. XXVI, p. 383.*)