

in wiefern Hr. Riefs meine Einwendungen gegen diese Hypothese beseitigt habe; nur darf ich hoffen, daß dabei der von mir, S. 42, angegebene und leicht anzustellende Versuch wiederholt werden möge. Das auf dem Schirme entworfenene Bild (nicht der *Schatten*) der Gassäule ist so scharf begränzt, und zeigt weit über der Stelle, wo die Luft anfängt in die Säule einzudringen, so abgerundete, nie spitzige Umrisse, daß mir kein Zweifel in Betreff der Nichtexistenz der Dampfspitzen übrigbleibt.

Utrecht, 7. März 1848.

III. *Ueber die Wirkung des freien Sauerstoffs in der galvanischen Kette; von W. Beetz.*

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 17. März 1848.)

Die Gegenwart der atmosphärischen Luft trägt, nach den Versuchen von Biot und F. Cuvier ¹⁾, wesentlich dazu bei, die Stromstärke einer galvanischen Säule zu erhalten. Die genannten Physiker beobachteten, daß eine Säule, welche unter einer mit Luft zum Theil gefüllten und unten durch Wasser abgesperrten Glocke aufgebaut war, einen Theil der Luft absorbire, und schlossen aus der ungefähr abgeschätzten Menge des verschwundenen Gases, daß die Luft ihren Sauerstoffgehalt eingebüßt habe. Wurde eine neue Quantität Luft unter die Glocke gegeben, so begann die Wirkung der Säule, welche während der Absorption auf ein Minimum gesunken war, von Neuem, sie nahm aber wiederum ab, wenn sich die Säule einige Zeit hindurch überlassen blieb. Daß indess die Gegenwart der Luft nicht unbedingtes Erforderniß für das Vorhandenseyn des Stromes sey, zeigten Biot und Cuvier dadurch, daß eine unter der Glocke der Luftpumpe stehende Säule auch dann noch kräftige Wirkung, besonders lebhafte Gasentwicklung gab, wenn man die Luft unter der Glocke stark verdünnt

1) Biot, *Traité de phys. expér. et mathém.*, II, p. 526. * — Gilbert Annalen, Bd. 10, S. 161 *, aus *Annales de chim.*, XXXIX, p. 242.

hatte. Die Gründe, welche in der gedachten Abhandlung für diese Erscheinungen beigebracht werden, können dem heutigen Stande unserer Kenntnisse über den Vorgang in der Volta'schen Kette natürlich wenig angemessen seyn. Sie werden in einer größeren Leitungsfähigkeit gesucht, welche die Säule durch die Gegenwart des Sauerstoffs dadurch annehmen soll, daß die Platten bei ihrer Oxydation gleichsam näher aneinander und an die feuchten Tuchscheiben geprefst werden.

Eine vor Kurzem erschienene Abhandlung des Herrn Adie ¹⁾ hat denselben Gegenstand wieder aufgefaßt. Er hat die Absorption, welche ein Theil der atmosphärischen Luft durch die Kette erfährt, bestätigt, und eben so das Aufhören der galvanischen Thätigkeit beobachtet, wenn die in der Leitungsflüssigkeit enthaltene Luft verzehrt war, während er den Strom wieder eintreten sah, wenn er der Luft neuen Zutritt gestattete. Die Versuche sind nicht allein mit destillirtem Wasser angestellt, sondern auch mit Salzlösungen. Den Ort der reichlichsten Absorption fand Hr. Adie an der negativen Platte, indem er über die beiden Platten einer Zinkplatinkette kleine mit Sauerstoff gefüllte Glocken stürzte. Zur Erläuterung der ganzen Erscheinung ist noch ein Versuch angeführt, bei welchem zwei möglichst gleichartige Zinkplatten abwechselnd von Sauerstoff umgeben und zu einer Kette verbunden wurden. Die im Sauerstoff stehende Platte zeigte sich immer negativ. Um die mitgetheilten Erscheinungen erklären zu können, glaubt Hr. Adie annehmen zu müssen, der Elektrolyt sey eigentlich nicht Wasser, sondern ein höheres Oxyd des Wasserstoffs, auch nicht das bekannte, sondern ein noch höheres, da es schon durch bloße Berührung mit Eisen oder Zink zersetzt werde, wie sich dieß in der Wirkung der zuletzt beschriebenen Zinkzink- und der analogen Eisen-eisenkette zeige. Hr. De la Rive ²⁾ hat diesen Apparat in die Klasse der Gasbatterien verwiesen, wohin er augen-

1) *Edinb. new philos. Journal*, XXXVIII, p. 97; XXXIX, p. 327 *.

2) *Arch. des sciences phys. et nat.*, I, p. 167 *.

scheinlich gehört, und die Erklärung, welche er für deren Wirksamkeit gegeben hat ¹⁾, auch auf ihn übertragen. Nach ihm besteht die Thätigkeit des Sauerstoffs darin, daß er die Zinkplatte, welche er umgiebt, oxydirt, und sie dadurch weniger fähig macht Wasser zu zersetzen. Die andere Platte wird deshalb positiver, und der Wasserstoff, der durch den Strom zur negativen Platte geführt wird, verbindet sich mit dem dort befindlichen Sauerstoff, und verstärkt dadurch den Strom.

Was die Versuche selbst anbetrifft, so darf man von denjenigen derselben, welche mit hermetisch verschlossenen Gefäßen angestellt sind, nicht sogleich schliessen, daß die Abwesenheit der Luft der Grund zum Aufhören des Stromes ist. Es spielt hierbei vielmehr die von Simon ²⁾ beobachtete Erscheinung mit, daß in solchen Gefäßen der starke Druck die Gasentwicklung, und somit die ganze Thätigkeit der Kette verhindert. Ein Gegenversuch hierzu ist der von Biot und Cuvier erwähnte, daß unter der Glocke der Luftpumpe die Säule nicht unwirksam wurde, wiewohl sie möglichst wenig von Luft umgeben war. Man muß also vor allen Dingen dafür sorgen, daß der Druck in den zu vergleichenden Ketten, deren eine lufthaltige, die andere luftfreie Wasser zum Elektrolyten hat, derselbe bleibe. Auch das Versiegeln der Gefäße, welches Hr. Adie anwandte, ist schon ein zu fester Verschluss, wiewohl nach Voigt's ³⁾ Versuchen dasselbe die Gasentwicklung nicht völlig aufhebt, sondern bei starkem Druck kleine Wassertropfen hindurchläßt. Bei den Versuchen, welche ich über die Wirkung des freien Sauerstoffs in der Kette angestellt habe, umging ich in der Regel den luftdichten Verschluss dadurch, daß ich aus der Leitungsflüssigkeit ein capillares Rohr durch den übrigen dicht schließenden Kork führte, das mit derselben Flüssigkeit gefüllt und außen durch

1) *Arch. de l'Electr.*, III, p. 525.

2) *Gilbert's Annalen*, Bd. 10, S. 297 *.

3) *Ibid.* Bd. 10, S. 298 *; aus Voigt's *Magazin*, Bd. 2, S. 555.

eine Flüssigkeit abgesperrt war. Die Ergebnisse der Versuche selbst zeigen, daß ein solcher Verschluss den Eintritt der äußeren Luft lange genug verhindert, um dadurch keine Irrthümer in der Beobachtung hervorzubringen.

Das Aufhören des Stromes, das ich übrigens selbst in dicht versiegelten Gefäßen auch nach Wochen niemals vollständig gefunden habe, kann in zwei Dingen begründet seyn: in einer Verminderung der elektromotorischen Kraft, oder in einer Zunahme des Widerstandes der Kette. Um dies zuerst zu unterscheiden, stellte ich zwei Platinzinkketten, deren eine mit luftfreiem, die andere mit lufthaltigem Wasser gefüllt war, so zusammen, daß die beiden Platinplatten und die beiden Zinkplatten mit einander verbunden waren. An einem in diese Verbindung eingeschalteten Galvanometer wurde bei einem Versuch gar kein Ausschlag bemerkt, bei zweien anderen zeigte sich ein sehr geringer Strom im Sinne des im luftfreien Wassers stehenden Paares, der an meinem Galvanometer einen Ausschlag von 1° bis 3° erzeugte. Die beiden Elemente wurden hierauf zu einer zweipaarigen Säule mit einander verbunden, so daß beide eine Zeit hindurch von einem Strom von derselben Intensität durchlaufen wurden. Beide Verbindungen wurden durch eine kleine Wippe hergestellt, deren Einrichtung man sich leicht ohne weitere Beschreibung vorstellen wird. Wurde jetzt schnell die vorige Verbindung mit dem Galvanometer wieder hergestellt, so überwog die Kette im lufthaltigen Wasser so stark, daß die Nadel bis zu 10, 12 und 15 Grad ausschlug. Die Veränderung, welche die Ketten hierbei erfahren haben, mußte an der elektromotorischen Kraft vorgegangen seyn, da eine Veränderung des Widerstandes beiden Ketten in gleichem Grade zukommt, also keine Ablenkung im Galvanometer hervorrufen kann. Offenbar war der elektromotorische Zustand des im luftfreien Wasser stehenden Paares verändert, entweder dadurch, daß das Platin in demselben positiver als das andere Platin, oder das Zink negativer geworden war als das Zink im lufthaltigen Wasser. Aus der reichlichen Absorption, welche der

Sauer-

Sauerstoff in der Umgebung des Platins erfährt, läßt sich schon vermuthen, daß das Erstere der Fall ist; um indeß hierüber größere Bestimmtheit zu erhalten, stellte ich folgenden Versuch an:

In den nach unten convexen Kork eines weithalsigen Glases waren zwei Glasröhren eingesetzt, deren Länge etwa 3 Zoll, der Durchmesser $\frac{1}{2}$ Zoll betrug. Ungefähr die Hälfte der Röhren ragte frei über den Kork heraus; ihre oberen Enden waren durch Korke geschlossen, durch deren einen ein amalgamirter Zinkstreifen, durch den anderen ein Platinstreifen gesteckt war, welche beide fast bis zum unteren Ende der Röhren reichten; beide obere Röhrenden waren luftdicht verkittet. Ausser den weiten Röhren waren noch zwei capillare Röhren durch den Kork gesteckt, welche unter der Mündung der weiten Röhren aufwärts gebogen, und in dieselben bis zu einer Höhe von ungefähr 2 Zollen aufwärts geführt waren. Oberhalb des Korkes waren diese Röhren zur Seite und wieder abwärts gebogen. Um den ganzen Apparat mit luftfreiem Wasser zu füllen, wurde zuerst das Glas völlig angefüllt und der Kork lose aufgesetzt. Durch Umkehren der Vorrichtung wurden die Röhren gänzlich gefüllt. Der Kork wurde noch einmal gelüftet und das Glas bis zum Ueberfließen mit kochendem Wasser gefüllt, worauf der Kork, der zuvor mit leichtflüssigem Siegelack innen und ausen gänzlich überzogen war, fest aufgedrückt und die Rinne in der Umgebung desselben dicht verkittet wurde. Beim Aufdrücken entweicht das überschüssige Wasser durch die Capillarröhren, welche sogleich unter die Oberfläche von ebenfalls ausgekochtem Wasser getaucht wurden. Nachdem der Apparat in dieser Stellung erkaltet war, wurden die beiden freien Metallenden mit dem Galvanometer verbunden. Von den wiederholten Versuchsreihen, welche ich mit Apparaten dieser Art, theils mit Wasser, theils mit schwachen Lösungen gefüllt, anstellte, seyen hier von einer die Zahlenwerthe gegeben, bei welcher der Elektrolyt destillirtes Wasser war.

Ursprüngliche Ablenkung	27°
Nach drei Tagen	4
Durch die eine Capillarröhre wurden einige Luft-	
blasen in die das Zink enthaltende Röhre ge-	
führt; die Nadel ging auf	12
war aber nach 16 Minuten wieder auf . . .	4
Einige Luftblasen wurden zum Platin gegeben.	
Die Nadel ging auf	47
Nach vier Stunden stand sie auf	43
und nach drei Tagen auf	42.

Der ganze Apparat wurde umgekehrt, um die Röhren wieder mit Wasser zu füllen, das nun freilich nicht mehr ganz luftfrei war.

Nach einer halben Stunde war die Nadel zur	
Ruhe gekommen bei	8°
Luft wurde zum Zink gelassen	18
Nach 35 Minuten	8
Durch Umkehren wurde die Röhre wieder ge-	
füllt.	
Luft wurde zum Platin gelassen	52
Nach sechs Tagen	50
Nach vierzehn Tagen	44.

Die anderen Versuchsreihen waren der vorliegenden ganz entsprechend, und zeigen unzweifelhaft, daß der Sauerstoff, wenn er das Platin umgiebt, eine Schwächung der elektromotorischen Kraft verhindert, oder wenigstens vermindert, welche ohne seine Anwesenheit eintreten würde. Diese Schwächung kann in nichts Anderem bestehen, als in einer Ladung durch den freiwerdenden Wasserstoff. Indem sich der Sauerstoff mit ihm im Entstehungsmomente verbindet, vermindert sich sein Volumen, wenn nämlich die Wirkung der Kette schwach genug ist, um nicht reichlicheren Wasserstoff zu entwickeln, als durch diesen Proceß verbraucht werden kann. Die negative Platte wird dabei möglichst depolarisirt, und also der Strom wieder verstärkt.

Diese Erklärungsweise der in Rede stehenden Erschei-

nung schließt sich unmittelbar an diejenige an, welche Hr. Schoenbein ¹⁾ von der Thätigkeit des Sauerstoffs in der Grove'schen Gasbatterie gegeben hat. Dafs das Eintreten des Gases in die Röhre, welche das Zink enthält, doch auch eine kleine Stromverstärkung herbeiführt, liegt gewifs gröfstentheils an der Erschütterung, welche die Leitungsflüssigkeit dadurch erfährt. Dafs der Sauerstoff selbst da bei keine wesentliche Rolle spielt, ist wohl aus der äufserst kurzen Dauer der gröfseren Stromstärke klar.

Ein Gegenversuch bestätigt die gegebene Erklärung von der Thätigkeit des freien Sauerstoffs in der Kette. Es wurde eine kleine constante Kette, nach Art der Daniell'schen, gebildet, aus einem mit ausgekochtem Wasser gefüllten Gefäfse, und einer Glasröhre, welche durch den Kork dieses Gefäßes luftdicht gesteckt, unten mit Blase verbunden, und mit ausgekochter Kupfervitriollösung gefüllt war. Durch den Kork des gröfseren Gefäßes waren auferdem im amalgamirten Zinkstreifen durch einen kleinen Kork, der die Röhre oben verschlofs, ein Kupferdraht und zwei dünne Glasröhren geführt. Die Kette gab bei einem Versuch eine Ablenkung von 62° , beim zweiten einen von 26° , welche beide durch Einblasen von Luft nicht im geringsten vergrößert wurden. Wo also die Ladung des negativen Metalls anderweitig schon aufgehoben ist, bleibt der Sauerstoffzutritt unwirksam.

Die angeführte Erklärung, welche Hr. De la Rive gegeben hat, scheint mir auf unsere Erscheinung gar nicht anwendbar, ja selbst nicht auf den Fall, für welchen sie gemacht ist. Eine Zinkplatte, welche von freiem Sauerstoff umgeben ist, soll durch diesen oxydirt und dadurch unfähiger werden, das Wasser zu zersetzen. Diefs der elektrochemischen Hypothese zu Gefallen zugegeben, so widerspricht dem das Folgende: Der durch den Strom entbundene Wasserstoff soll zum Sauerstoff gehen, sich mit ihm verbinden, und dadurch den Strom verstärken. Wenn aber der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff verbindet,

1) Poggend. Ann., Bd. 58, S. 367 (und neuerdings, Bd. 74, S. 241 *.)

so entzieht er denselben dem Zink, dieß müßte also jetzt weniger direct und mehr auf Kosten des Wassers oxydirt werden, so daß die Verbindung beider Gase, statt den Strom zu verstärken, ihn gerade schwächen müßte.

Noch eine Bemerkung sey mir erlaubt über eine Angabe des Hrn. Adie. Für die Nothwendigkeit des Sauerstoffs zur Stromerregung führt er an, daß der Strom bedeutend schwächer sey, wenn das Wasser stark erwärmt werde. Ein Strom, der die Galvanometernadel auf 50° trieb, so lange die Leitungsflüssigkeit die gewöhnliche Temperatur hatte, bewegte sie bei kochendem Wasser nur bis 5° . Dieß scheint meiner Ansicht zu widersprechen, da ja gerade in kochendem Wasser eine möglichst geringe Ladung stattfindet. Ich muß indess diese ganze Angabe für irrig halten, da nach den neueren Untersuchungen von Ohm ¹⁾ und Hankel ²⁾ gewiß kein Zweifel mehr bleibt, daß die Erwärmung der Leitungsflüssigkeit deren Widerstand ebenfalls vermindert, so daß also der Zähler des, die Stromintensität vorstellenden, Bruches durch ein solches Erwärmen vergrößert, sein Nenner verkleinert wird. Ein paar ganz einfache Versuche zeigten mir übrigens auch ein Resultat, wie ich es erwartete; ein kleines Kupferplatinpaar, bestehend aus Drähten beider Metalle, war in kaltes lufthaltiges destillirtes Wasser getaucht, und erregte am Galvanometer eine Ablenkung von 45° . Beim Erwärmen des Wassers stieg die Ablenkung, und blieb bei dauerndem Kochen in kleinen Schwankungen zwischen 60° und 65° . Nach dem Erkalten bei Luftzutritt sank der Strom wieder auf 42° . Damit die veränderliche Flüssigkeitshöhe während des Versuches keine Beobachtungsfehler herbeiführen konnte, waren beide Drähte in Glasröhren eingeschmolzt, und ihre kurzen, unten hervorragenden Enden ganz unter Wasser getaucht. — Die von Biot und Cuvier gemachte Beobachtung, daß im luftverdünnten Raume die Stromstärke sich

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 63, S. 403 *.

2) Ibid. Bd. 69, S. 255 *.

nicht so vermindert, schließt sich übrigens meiner Erklärungsweise sehr gut an, und kommt mit Hrn. De la Rive's ¹⁾ Bemerkung überein, daß eine Verminderung des Drucks die Ladung ebenfalls verringert. —

Nach den vorstehenden Untersuchungen scheint mir die Rolle, welche der freie Sauerstoff in der Kette spielt, völlig klar zu seyn. Sie zeigen besonders, daß die Wirkung dieses Gases nicht etwa eine primär elektromotorische ist, sondern in sofern eine secundäre, als sie die sonst stattfindende Stromschwächung vermindert. Hierdurch wird zugleich die im Sinne der elektromotorischen Hypothese ausgesprochene Ansicht zurückgewiesen, als könne der Strom einer mit destillirtem Wasser gefüllten Kette nur durch die Oxydation des positiven Metalles auf Kosten des freien Sauerstoffs entstehen. Ein solcher Proceß würde aber auch, vom streng elektrochemischen Standpunkte aus gesehen, keine Elektrizität erregen, wie denn Faraday ausdrücklich sagt: es ist von der äußersten Wichtigkeit zu bemerken, daß der Sauerstoff in einem eigenthümlichen Zustande seyn muß, nämlich im Zustande der Verbindung, und zwar in einer solchen Verbindung, welche ein Elektrolyt ist ²⁾.

IV. *Ueber die Longitudinalstreifen im Sonnenspectrum; von H. Knoblauch.*

Die im prismatischen Sonnenbilde auftretenden, gegen die Fraunhofer'schen Linien senkrecht gerichteten Streifen, welche in besonderer Deutlichkeit wahrgenommen werden, wenn man hinter dem Prisma eine Linse anbringt, sind der Gegenstand specieller, zum Theil sehr sorgfältiger Untersu-

1) *Compt. rend.*, *XVI*, p. 772 *. — *Poggend. Ann.*, Bd. 59, S. 420 *

2) *Exp. Res.* p. 921 *.