

Theorie der durch die voltasche Säule bewirkten Zersetzungen chemisch verbundener Körper.

Ueber die Ursache der elektrochemischen Zersetzung sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, von denen ich mich hier begnüge die wichtigsten namhaft zu machen.

1) *Theorie von Biot.*

Wenn die isolirten Pole einer Säule durch einen unvollkommenen Leiter, z. B. einen langen mit Wasser befeuchteten Papierstreifen oder eine befeuchtete hanfene Schnur in Verbindung gesetzt werden, so zeigen sie freie El., die sich in den schliessenden feuchten Leiter hinein bis auf eine gewisse Entfernung hin, mit von den Polen an abnehmender Stärke, erstreckt (vergl. S. 720.). So stellt sich nun Biot vor, dass sich die ganze zwischen die beiden Pole eingebrachte Flüssigkeit, die durch die Einwirkung des Stroms zersetzt werden soll, in zwei Portionen theile, die in einem entgegengesetzt elektrischen Zustand sich befinden, nemlich die mit dem positiven Pol in Verbindung stehende Hälfte in dem positiven, die mit dem negativen Pol in Verbindung stehende in dem negativen Zustand. Biot unternimmt es nicht, eine Erklärung davon zu geben, warum überhaupt eine Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers unter dem Einfluss des Stroms erfolge: werde aber einmal die Zersetzung eines solchen als wirklich erfolgt angenommen, so lässt sich nach ihm die Erscheinung des Ueberführens aus der ungleichen Vertheilung der beiden Elektricitäten in dem leitenden Mittel vollkommen genügend erklären. Wenn z. B. ein Salztheilchen am negativen Pol zersetzt wird, so nimmt er an, dass das Säuretheilchen desselben einen stärker negativ - elektrischen Zustand erlange, als die umgebenden unzersetzten Theilchen und daher aus ihnen zu der gegen den positiven Pol hin liegenden Portion der Flüssigkeit fort-

gestossen werde, wohin es auch von diesem Pole selbst und von den ihn umgebenden Theilchen der positiven *unzeretzten* Flüssigkeit gezogen werde.

Nach dieser Theorie findet die Zersetzung an beiden Polen bei bestimmten Portionen der Flüssigkeit statt, durchaus aber nicht bei den dazwischen liegenden Theilchen. Die letzteren dienen blos als unvollkommene Leiter, welche, indem sie einen elektrischen Zustand annehmen, die an den Polen stärker elektrisirten Theilchen vermöge einer Reihe gewöhnlicher elektrischer Anziehungen und Abstossungen in entgegengesetzten Richtungen durch sich hintreiben.

Diese Theorie, welche, wie man sieht, die Ursache der Zersetzung selbst nicht erklärt, sondern blos von der Ursache der Ueberführung Rechenschaft zu geben sucht, ist schon desswegen unhaltbar, weil sie diese Ursache von der elektrischen *Spannung* an den Polen abhängig macht, d. h. von derjenigen Elektricität, welche auf das Elektrometer wirkt, ohne dem elektrischen *Strom*, der (in der Hypothese von zweierlei Arten von elektrischen Flüssigkeiten) aus der ununterbrochen erfolgenden Neutralisation der beiden entgegengesetzten Elektricitäten hervorgeht, einen unmittelbaren Antheil an den Wirkungen zuzuerkennen. Es ist aber eine allgemein bekannte Thatsache, dass die Ueberführung, so wie die elektrochemische Zersetzung überhaupt, gerade durch die in Strömung befindliche El. bedingt ist, und dass sie in einem um so stärkeren Grade erfolgt, je besser leitend die zu zersetzende Flüssigkeit ist, d. h. je vollständiger die Neutralisation der von den Polen in die Flüssigkeit eintretenden Elektricitäten in dieser Flüssigkeit vor sich geht, je weniger also freie (Spannungs) Elektricität an den Polen selbst zum Vorschein kommt, je weniger El. durch ein solches freies Auftreten an den Polen für die Strömung verloren geht.

2) *Theorie von De la Rive.*

De la Rive nimmt an, die Zersetzung erfolge vermöge einer Affinität, welche die beiden entgegengesetzten Ströme gegen die beiden Bestandtheile der Verbindung äusern. Nach ihm geht die Zersetzung der Flüssigkeit blos in der Nähe der beiden Pole vor sich, wo die entgegengesetzten elektrischen Ströme in die Flüssigkeit eintreten. Die Zersetzung des Wassers z. B. geschieht auf folgende Weise. Der vom positiven Pol aus in das Wasser eintretende positive Strom hat eine Affinität zu dem Wasserstoff, er entzieht den in der Nähe dieses Pols liegenden Wassertheilchen den Wasserstoff, verbindet sich mit demselben, nimmt ihn, indem er den Sauerstoff in Freiheit setzt, der als Gas sich entwickelt, gleichsam auf seinen Rücken, und führt ihn unsichtbar durch die ganze zwischen beiden Polen gelegene Flüssigkeitsstrecke hindurch bis zu dem negativen Pol hin. Dort angekommen ist der Strom genöthigt, sich seiner ponderablen Bürde zu entledigen, die er in das starre Metall, das nur allein dem imponderablen Strom den Durchgang erlaubt, nicht hineinzuführen vermag. Daher entwickelt sich der Wasserstoff der am positiven Pol zersetzt werdenden Wassertheilchen am negativen Pol, während ihr Sauerstoff am positiven Pol zum Vorschein kommt. Ganz auf gleiche Weise verbindet sich der vom negativen Pol aus eintretende negative Strom mit dem Sauerstoff der in der Nähe dieses Pols befindlichen Wassertheile, und setzt diesen Sauerstoff, indem er den Wasserstoff derselben am negativen Pol in Freiheit setzt, am positiven Pol ab.

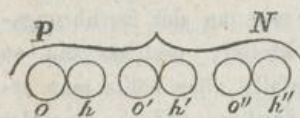
Nach dieser Theorie werden daher blos die in der Nähe der Pole befindlichen Flüssigkeitstheilchen zersetzt; die entfernter liegenden Theilchen bleiben ungeändert, und dienen blos zur Leitung der beiden von den Polen aus in entgegengesetzter Richtung gehenden Ströme von Elektrizität und ponderabler Substanz,

Diese poetische Hypothese ist jedoch mit den S. 822. ff. angeführten Thatsachen unvereinbar. Wenn man zugeben will, dass der elektrische Strom, nicht aber die von ihm fortgeführte Substanz in das Metall eindringen könne, so sollte man erwarten, dass wenn der Strom mit seiner Bürde an der Grenze zwischen Flüssigkeit und Luft anlangt, er durch diese hindurch die Substanz wohl zu führen vermöchte; aber er setzt sie (vergl. S. 826. 823.) eben so gut an der Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Luft, die ein so schlechter El. Leiter ist, wie an der Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Metall, welches ein so guter El. Leiter ist, ab. Jedenfalls aber sollte man erwarten, dass der Strom an der Berührungsfläche von der zersetzt werdenden Flüssigkeit und von Wasser die von ihm fortgeführte Substanz *nie* absetzte, weil das Wasser vermöge seines Flüssigkeitszustandes eben so wenig als die zersetzt werdende Flüssigkeit dem Durchgang des mit der Substanz verbundenen Stroms ein Hinderniss in den Weg legen sollte, und in der That demselben *in den gewöhnlichen Fällen* (wie z. B., wenn Wasser selbst, oder ein Salz, dessen Säure und Basis im Wasser löslich ist, zersetzt wird) kein Hinderniss entgegensetzt. In dem S. 822. ff. beschriebenen Versuche gestattet jedoch das Wasser dem Strom nicht, die mit ihm nach dieser Theorie verbundene Bittererde bis zu dem metallischen Pol hin fortzuführen,

3) Theorie von Grotthuss.

Grotthuss hat eine Hypothese aufgestellt, die sich des Beifalls der Physiker in hohem Grade zu erfreuen hatte. Er betrachtet die Säule als einen elektrischen Magnet, d. h. als ein *anziehendes* Agens, bei welchem die Pole *anziehende* und *abstossende* Kräfte ausüben. Der Pol, von dem die negative El. ausgeht, zieht Wasserstoff an und stösst Sauerstoff ab, während der, von welchem die posi-

tive El. ausgeht, Sauerstoff anzieht und Wasserstoff abstösst, so dass z. B. jedes der Elemente eines Wassertheilchens einer anziehenden und einer abstossenden Kraft, die in entgegengesetzten Richtungen wirken, ausgesetzt ist. Da der Sauerstoff vom positiven, der Wasserstoff vom negativen Pol angezogen werde, so müsse man schliessen, dass jeder dieser beiden Stoffe im Augenblicke seiner Entstehung einen elektrogalvanischen Zustand annehme, der dem des Pols, durch welchen er angezogen wird, entgegengesetzt ist.



Betrachtet man z. B. einen Wasserfaden, der aus 3 zwischen dem positiven Pol P und dem negativen Pol N befindlichen Wassertheilchen besteht, und bezeichnet den Sauerstoff dieser Wassertheilchen durch o, o', o'' , den Wasserstoff durch h, h', h'' , so wird, wenn der Sauerstoff o des ersten Wassertheilchens, angezogen durch den positiven Pol, in den Zustand von Sauerstoffgas übergeht, der Wasserstoff h dieses Theilchens das ähnliche h' des zweiten Wassertheilchens zurückstossen und sich mit dem Sauerstoff o' desselben verbinden; zugleich stösst das zurückgestossene h das ähnliche h'' des dritten Wassertheilchens zurück und verbindet sich mit dem Sauerstoff o'' dieses Theilchens, dessen Wasserstoff h'' , weil es in unmittelbarer Berührung mit dem negativen Pol sich befindet, den gasförmigen Zustand annehmen muss. Während dieser ganzen Wirkung liefern daher blos die Theilchen des Wassers Gas, die an den Enden der leitenden Wasserfäden liegen, während alle andern, die zwischen ihnen liegen, blos wechselseitig ihre Elemente umtauschen, ohne ihre Natur zu verändern, und zwar wird von dem am positiven Pol liegenden Wassertheilchen blos der Sauerstoff, von dem am negativen Pol liegenden blos der Wasserstoff in Gas verwandelt.

Nach dieser Theorie müssen durch einen nicht weiter

erklärten Einfluss der Säule die Bestandtheile der zersetzt werdenden Körper, z. B. des Wassers, erst entgegengesetzt elektrisch werden, um sich dann von einander heraus zu trennen.

Noch einfacher stellt sich diese Theorie heraus, wenn man die Ursache der chemischen Verwandtschaft in eine elektrische Anziehung der mit entgegengesetzten Elektricitäten beladenen Bestandtheile der Körper setzt, wenn man z. B. annimmt, die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff zu Wasser beruhe auf einer elektrischen Anziehung des positiv elektrischen Wasserstoffs gegen den negativ elektrischen Sauerstoff. Jeder binär zusammengesetzte Körper besteht dann aus einem positiven und einem negativen Theilchen, und die erste Wirkung der Säulenpole auf die Schichten von Flüssigkeit, auf welche sich ihre Anziehung und Abstossung erstreckt, muss die seyn, dass sie die aus einem positiven und negativen Theilchen zusammengesetzten Theilchen derselben in eine solche gemeinsame Lage kehrt, in welcher ihr negatives Theilchen nach dem positiven, ihr positives nach dem negativen Pol gewendet ist. Die den Säulenpolen zunächst liegenden Schichten der Flüssigkeit erhalten daher eine solche Anordnung ihrer Theilchen, dass sie die Pole selbst gleichsam fortsetzen, indem sie auf die ihnen nun zunächst liegenden Flüssigkeitstheilchen eine Wirkung ganz derselben Art äussern, als sie von den Säulenpolen aus unmittelbar erfahren. Die Wirkung müsste jedoch nach dieser Theorie, welche die Zersetzungen von einer Anziehungskraft der Pole ableitet, von den Polen gegen die Mitte der Flüssigkeit zu abnehmen, und Grotthuss betrachtet wirklich die Pole als Mittelpunkte von anziehenden und abstossenden Kräften, deren Wirkung auf ein in der Bahn des elektrischen Stromes liegendes Theilchen einer binären Verbindung im umgekehrten Verhältniss des Quadrats der Entfernung stehe, in welcher sie ausgeübt wird.

Aus den S. 822. 825. beschriebenen Versuchen Faraday's

erhellte aber, dass die elektrochemische Zersetzung nicht von irgend einer directen Anziehung oder Abstossung der Pole (sofern man darunter die metallischen Enden entweder der voltaischen Säule oder des Apparats der gewöhnlichen Elektrisirmaschine versteht) auf die sie berührenden oder ihnen benachbarten Elemente, wie dieses die Theorie von Grotthuss voraussetzt, abhänge, sondern dass sich die Bestandtheile eines Körpers unter gewissen Umständen auch an der Berührungsfläche der zersetzt werdenden Substanz mit *Wasser* oder mit *Luft* ausscheiden. Man könnte freilich sagen, dass in solchen Fällen die Flächen von Luft oder von Wasser, welche die zersetzt werdende Substanz berühren, zu Polen werden, und als solche anziehende Kräfte ausüben: eine solche Behauptung erscheint jedoch bei der grossen Verschiedenheit zwischen Metallen, Wasser und Luft in elektrischer Beziehung (da die Metalle vortreffliche Leiter, aber unzersetzbar sind, das Wasser ein Leiter und zersetzbar, und die Luft ein sehr schlechter Leiter ist, und nicht zersetzt wird) sehr gezwungen.

Nach der Theorie von Grotthuss müsste die elektrische Anziehung der Pole stärker seyn, als sehr starke, wo nicht die stärksten chemischen Anziehungen, wie sie z. B. zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, Chlor und Natrium, Säure und Alkali statt findet, was bei dem gegenwärtigen Zustand unseres Wissens sehr unwahrscheinlich scheint.

Die Theorie von Grotthuss erklärt ferner nicht, warum in vielen Fällen die ausgeschiedenen Bestandtheile nicht an den Polen *zurückgehalten* werden. Wenn ein Stück Platin durch irgend ein Mittel so viel Kraft erhält, dass es ein Wasserstofftheilchen von dem unmittelbar zuvor mit ihm verbundenen Sauerstofftheilchen abtrennen und anziehen kann, so sieht man nicht ein, warum dasselbe nicht auch, analog mit allen gewöhnlichen Anziehungskräften, wie die der Schwere, des Magnets, der Cohäsion, chemischen Ver-

wandtschaft, das von ihm kurz zuvor aus der Ferne und aus einer Verbindung aufgenommene Theilchen *zurückhalten* sollte. Und doch thut es dieses nicht, sondern lässt es ungehindert entweichen. Diese Erscheinung hängt auch nicht davon ab, dass das Theilchen Gasform annimmt, denn Säuren und Alkalien z. B. behalten gleichfalls die Freiheit, sich in der den Pol umgebenden Flüssigkeit zu verbreiten, und zeigen kein besonderes Bestreben, sich mit dem Pol zu verbinden, oder sich ihm anzuhängen. Wenn in einer Menge von Fällen eine Verbindung mit dem Pole statt findet, so erklären diese die Fälle der Nichtverbindung nicht, und daher auch nicht das allgemeine Princip der Zersetzung.

Wenn endlich die Zersetzung erfolgen sollte vermöge anziehender und abstossender Kräfte, die von den Polen ausgehen, so sollten diese Kräfte, wie dieses Grotthuss auch wirklich annimmt, von den Polen gegen die Mitte der Flüssigkeit zu abnehmen. Dieses ist jedoch nach den Versuchen von Faraday nicht der Fall, vielmehr findet man, wenn der Versuch mit der nöthigen Umsicht angestellt wird, dass die Kraft des Stroms in der ganzen Strecke der zersetzt werdenden Flüssigkeit die gleiche ist. Wenn nemlich die Multiplicatordrähte in Platten endigen, und diese in verdünnte Säure getaucht sind, welche in einem regelmässig geförmten rechteckigen und an beiden Enden durch Pole *von gleichem Querschnitt wie die Flüssigkeit* mit der voltaschen Säule verbundenen Glastrog enthalten ist, so wird ein Theil der Elektrizität durch den Multiplicator gehen und eine gewisse Ablenkung bewirken. Wenn nun die Platten des Multiplicators immer in derselben Entfernung von einander und von den Seiten des Trogs gehalten werden, wenn sie stets einander parallel und gleichförmig in Bezug auf die Flüssigkeit gestellt sind, *so wird der Multiplicator, seine Platten mögen nahe der Mitte der zersetzt werdenden Lösung oder nahe den Enden derselben einge-*

taucht seyn, doch immer dieselbe Ablenkung, und folglich dieselbe elektrische Wirkung anzeigen.

Allerdings würde man ein ganz anderes Resultat erhalten, wenn die Weite der zersetzt werdenden Flüssigkeit variirt, wie es immer der Fall ist, wenn blosse Drähte oder Platten als Pole in eine Lösung getaucht oder von dieser rings umgeben sind. Die Kraft des Stroms wird sich dann verändern, je nachdem der Abstand von den Polen sich verändert, je nachdem das Theilchen sich gerade zwischen den Polen, oder mehr oder weniger von der die Pole verbindenden geraden Linie entfernt, jedoch in der Ebene, deren sämtliche Punkte von den Wänden des Gefässes gleich weit abstehen, sich befindet, oder gar je nachdem es den Seiten des Gefässes näher oder ferner liegt, oder die Gestalt des Gefässes selbst sich ändert.

4) *Theorie von Faraday.*

Die bisher aufgestellten Theorien der elektrochemischen Zersetzung sind, wie wir gesehen haben, mit den von Faraday entdeckten Thatsachen mehr oder weniger unvereinbar, folglich zu verwerfen. Die von Faraday aufgestellte Theorie ist eine Modification der Theorie von Grotthuss, welche durch die von Faraday entdeckten Thatsachen nöthig geworden ist. Sie ist, wie man sehen wird, ein reiner Ausdruck der Thatsachen.

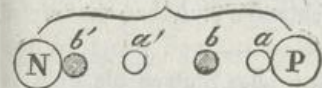
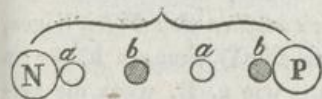
Was zuvörderst den elektrischen *Strom* betrifft, so betrachtet Faraday diesen (sofern es wenigstens, blos nach den Thatsachen zu urtheilen, nicht den geringsten Grund gebe, denselben als etwas Zusammengesetztes oder Complicirtes zu betrachten, da er niemals in einfachere oder elementare Wesen zerlegt worden sey) *als die Axe einer Kraft, die nach entgegengesetzten Richtungen genau gleich starke aber entgegengesetzte Wirkungen ausübt.* Die elektrochemische Zersetzung wird nach ihm durch eine in der Richtung des Stroms ausgeübte *innere Corpuscular-Action* hervorgebracht, durch eine Kraft, die entweder der gewöhn-

lichen chemischen Affinität der vorhandenen Körper hinzutritt, oder dieser Richtung verleiht. Der sich zersetzende Körper kann betrachtet werden als eine Masse wirkender Theilchen, von denen alle die, welche in dem Laufe des elektrischen Stromes liegen, zu der Endwirkung beitragen. Dadurch, dass die gewöhnliche chemische Affinität durch den Einfluss des elektrischen Stroms, parallel seinem Laufe, in der einen Richtung verringert, oder theilweise neutralisirt, und in der andern verstärkt und unterstützt wird, geschieht es, dass die verbundenen Theilchen eine Neigung haben, entgegengesetzte Wege einzuschlagen. Der Effect hängt nach dieser Ansicht Faraday's wesentlich ab von der entgegengesetzten chemischen Affinität der Theilchen entgegengesetzter Art. Die Theilchen a , a

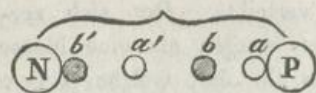
können nicht anders von einem Pol N zu dem andern Pol P übergeführt werden, als wenn sie Theilchen b , b der entgegengesetzten Art finden, welche bereit sind, in entgegengesetzter Richtung zu wandern; denn es ist nur ihre gesteigerte Affinität zu solchen Theilchen, verbunden mit der geschwächten Affinität zu den auf ihrem Wege hinter ihnen liegenden, wodurch sie vorwärts getrieben werden; und wenn ein

Theilchen a an dem Pole anlangt, wird es ausgestossen oder in Freiheit gesetzt, weil das Theilchen b , mit dem es

einen Augenblick zuvor in Verbindung war, unter der überführenden Wirkung des Stroms eine grössere Verwandtschaft hat zu dem in seinem Wege vor ihm liegenden Theilchen a' als zu dem Theilchen a , zu welchem seine Verwandtschaft geschwächt worden ist. So lange man daher nur ein einziges zusammengesetztes Theilchen betrachtet, kann man den Fall einer gewöhnlichen chemischen Zer-



setzung analog betrachten, d. h., man kann sich denken,



a werde durch die überwiegende Verwandtschaft von a' zu b aus der Verbindung ab ausgetrieben, und a' bekomme die-

se höhere Verwandtschaft durch die relative Lage, welche $a'b$ und a in Bezug auf die Richtung der Axe der von dem Strome herbeigeführten elektrischen Kraft einnehmen. Da aber alle zusammengesetzten Theilchen im Laufe des Stroms, mit Ausnahme der die Pole unmittelbar berührenden, gemeinschaftlich wirken und aus elementaren Theilchen bestehen, welche, während sie nach einer Richtung hin austreiben, nach der andern ausgetrieben werden, so wird der Fall verwickelter, jedoch nicht schwieriger zu begreifen.

Diese Theorie setzt nicht Voraus, dass die thätigen Theilchen *in einer geraden Linie zwischen den Polen* liegen, und in der That sieht man, dass die Wirkungen häufig in *schiefen* Richtungen statt finden, wie z. B. wenn die zersetzende Flüssigkeit in zwei durch befeuchtete Amianthstreifen verbundenen Gefässen sich befindet, oder wenn ein Metallgefäss die Lösung enthält und den einen Pol bildet, während eine blosser Spitze oder ein Draht als anderer Pol dient. Die Wirkungslinien, welche man als Repräsentanten der elektrischen Ströme ansehen kann, die eine zersetzende Flüssigkeit durchlaufen, haben in vielen Fällen eine sehr unregelmässige Gestalt, und selbst in dem einfachsten Fall, wo zwei Drähte oder Spitzen als Pole in einen Tropfen oder eine grössere Portion einer Flüssigkeit eingetaucht sind, müssen diese Linien von den Polen aus rasch divergiren, und die Richtung, in welcher die chemische Verwandtschaft zwischen den Theilchen die stärkste Abänderung erleidet, wird sich mit der Richtung dieser Linien verändern und beständig mit ihnen übereinstimmen. Die Theorie nimmt an, dass zwei Theilchen in ihren gewöhnlichen

lichen chemischen Beziehungen zu einander nicht gestört werden, wenn sie gegen das ihnen benachbarte Stück des elektrischen Stroms *in einer senkrechten Linie* liegen, dagegen in ihrer Verwandtschaft erhöht werden, wenn ihre Verbindungslinie nach einer Seite hin gegen den Strom neigt; geschwächt, wenn diese Linie nach der andern Seite hin neigt; und endlich, dass der Effect ein Maximum ist, wenn die Linie dem Strome parallel liegt.

Faraday denkt sich also die Effecte entsprungen aus *inneren*, der in Zersetzung begriffenen Substanz angehörigen Kräften, als eine Folge einer durch den elektrischen Strom hervorgebrachten Abänderung der chemischen Verwandtschaft der in oder neben der Bahn des Stroms liegenden Theilchen, durch welche diese das Vermögen erlangen, in einer Richtung stärker als in der andern zu wirken, demgemäss durch eine Reihe folgeweiser Zersetzungen und Wiederaussetzungen in entgegengesetzten Richtungen fortgeführt und endlich an den in Richtung des Stromes liegenden Grenzen des in Zersetzung begriffenen Körpers ausgetrieben oder ausgeschlossen werden, und dieses in grösserer oder geringerer Menge, je nachdem der Strom mehr oder weniger stark ist. Die Theorie Faraday's stimmt daher mit der ursprünglich von Grotthuss aufgestellten in dem Hauptpunkte überein, dass nach der einen wie nach der andern die Ueberführungen in Folge von Zersetzungen und Wiederaussetzungen statt findend angenommen werden; sie unterscheidet sich jedoch von letzterer dadurch, dass sie die Effecte nicht sowohl von *äusserlichen* Kräften, nicht von einer Anziehungskraft der Pole abhängig macht, wie die Theorie von Grotthuss, sondern vielmehr von *inneren*, der zersetzt werdenden Substanz selbst inhaerirenden Kräften, so dass es in dieser Faradayschen Theorie angemessener ist, von dem zersetzt werdenden Körper in Bezug auf den durch ihn gehenden Strom zu sprechen, als in Bezug auf die mit

ihm in Berührung stehenden sogenannten Pole, und demgemäss zu sagen, dass, während der Zersetzung, Sauerstoff, Chlor, Säuren u. s. f. zu dem *negativen Ende*, und verbrennliche Stoffe, Metalle, Salzbasen u. s. f. zu dem *positiven Ende* der zersetzenden Substanz übergeführt werden. Das negative Ende der zwischen die sogenannten Pole eingeschobenen, zersetzt werdenden Flüssigkeitsstrecke ist nemlich das an den *positiven* Pol grenzende Ende derselben, und das positive Ende das an den *negativen* Pol grenzende; die Pole sind keine Mittelpunkte der Anziehung und Abstossung, wie in der Theorie von Grotthuss: sie sind blos die Thüre, durch welche die Elektrizität zu der zersetzt werdenden Substanz ein- oder austritt; sie begrenzen die Ausdehnung jener Substanz in dem Laufe des elektrischen Stroms, sind die Enden derselben in dieser Richtung; und desshalb gehen die Elemente bis dahin und nicht weiter. *Metalle* sind vortreffliche Pole, weil sie die El. sehr gut leiten, sich mit den gewöhnlich der Einwirkung des Stroms ausgesetzten Substanzen nicht mischen, starr sind, und die Gelegenheit darbieten, solche zu wählen, auf welche die gewöhnlichen Substanzen keine chemische Action ausüben. *Wasser* ist, (wenige Fälle, wie die Zersetzung der schwefelsauren Bittererde S. 822., ausgenommen) schwierig als Pol anzuwenden, weil es eine geringe Leitungsfähigkeit für den Strom besitzt, sich mit den meisten Substanzen vermischt und hinsichtlich der chemischen Verwandtschaft in Beziehung zu ihnen steht. Es besteht aus Elementen, welche in ihren elektrischen und chemischen Beziehungen einander direct und stark entgegengesetzt sind. Daher gibt es nur wenige Substanzen, welche nicht durch chemische Verwandtschaft in Beziehung kämen zum Wasser oder zu einem seiner Elemente; und desswegen wird die Uebertragung der Unzahl von Körpern, welche sich, in Wasser gelöst, in die Bahn des elektrischen Stromes bringen lassen,

begleitet oder unterstützt durch die Uebertragung des Wassers oder seiner Elemente. Das ist der Grund, warum die abgeschiedenen Substanzen so selten an der Vorderfläche des Wassers liegen bleiben und warum also das Wasser nicht die gewöhnlichen Dienste eines Pols verrichtet. *Luft* und *einige Gase* sind zwar von letzterem Uebelstand frei, können aber, wegen ihrer ausserordentlich schwachen Leitungsfähigkeit bei dem mit so geringer Spannung begabten voltaschen Apparat nicht angewandt werden. Ihr Gebrauch zu Polen ist dadurch sehr beschränkt und findet blos in wenigen Fällen bei der mit einer starken Spannung begabten gemeinen Maschinen-Elektricität, welche vermöge dieser Spannung den Widerstand der schlechten Leitung zu überwinden vermag, statt, denn der voltasche Apparat ist der einzige, welcher eine hinreichende *Menge* von El. liefert, um mit Leichtigkeit eine elektrochemische Zersetzung zu bewirken.

Wo die Pole von der Art sind, dass sie durch die ausgeschiedenen Substanzen entweder blos in Folge ihrer natürlichen oder vermöge der durch den elektrischen Strom erhöhten Beziehung zu ihnen eine chemische Einwirkung erleiden, werden sie angefressen und die aufgelösten Theile derselben sind der Uebertragung unterworfen, ganz wie die Theile des ursprünglich in Zersetzung genommenen Körpers. Platin z. B., als positiver und negativer Pol in eine Lösung von schwefelsaurem Natron getaucht, hat keine Verwandtschaft zu den ausgeschiedenen Körpern, Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefelsäure und Natron, und ermangelt der Eigenschaft, sich mit ihnen zu verbinden oder sie zurückzuhalten. Werden dagegen Platindrähte in geschmolzenes Chlorblei getaucht, so erscheint metallisches Blei am sogenannten negativen Pol; am positiven Pol tritt Chlor auf, welches theils in Freiheit gesetzt, theils mit dem Platin verbunden wird. Das gebildete Platinchlorid, als löslich im Bleichlorid, ist auch der Zersetzung unterworfen, und so

wird das Platin selbst allmählig durch die in Zersetzung begriffene Substanz fortgeführt und neben dem Blei am negativen Pol gefunden. — Schmilzt man auf einem Stücke Glas Chlorsilber und taucht darein zwei Silberdrähte, welche die Pole einer voltaschen Säule bilden, so wird am negativen Pol viel Silber ausgeschieden und am positiven Pol eben so viel Silber aufgelöst, denn es entweicht kein Chlor, es wird daher eben so viel Chlorsilber wieder gebildet, als zersetzt wird. Man kann den negativen Draht aus den geschmolzenen Kügelchen herausziehen, weil das an diesem Draht reducirte Silber als Fortsetzung des Poles dient, und auf diese Weise einen 5—6 Zoll langen Draht oder Faden reducirten Silbers erzeugen. Weil aber gleichzeitig das Silber des positiven Pols von dem sich daselbst hinbegebenden Chlor aufgelöst wird, so muss man den positiven Draht fortwährend einsenken, wie er wegschmilzt.

Dass die Ueberführung in den Fällen nicht statt findet, wo eine unauflösliche Verbindung gebildet wird (vergl. S. 821.) erklärt sich aus dem oben S. 629. angeführten Gesetz, nach welchem der flüssige Zustand so allgemein zur Leitung der El. erfordert wird. Schwefelsäure z. B. kann vom negativen zum positiven Pol durch in einem Zwischengefäss befindlichen Baryt desswegen nicht geführt werden, weil der starre schwefelsaure Baryt für eine El. von so schwacher Spannung, wie sie die voltasche Säule liefert, ein Nichtleiter ist. Die Beispiele, wo unlösliche Körper, wie Glas, Basalt u. s. f. eine zersetzende Einwirkung von dem Strom erlitten, bilden keine Ausnahme, denn die auf sie gegossenen Flüssigkeiten standen hinsichtlich ihrer chemischen Verwandtschaft in directer Beziehung zu ihnen.

Die oben S. 821. erwähnten Ueberführungen endlich von Säuren durch Alkalien und von Alkalien durch Säuren hindurch finden in dieser Theorie die befriedigendste Erklärung, denn die Ueberführung eines Körpers von einem Pol

zum andern wird ja gerade um so mehr erleichtert, eine je grössere Menge dieser Körper auf seiner Bahn von einem andern Körper vorfindet, zudem er eine bedeutende Verwandtschaft hat, vorausgesetzt, dass die Verbindung, welche beide Körper mit einander bilden, nicht im Wasser unlöslich ist, und dadurch die Ueberführung sistirt wird. Der oben S. 827. ff. angeführte Versuch liefert hiefür einen ganz entscheidenden Beleg.

Ueber die Ursache der chemischen Verwandtschaft selbst hat sich Faraday nicht ausgesprochen. Seine Theorie lässt sich übrigens mit der Hypothese sehr wohl vereinigen, dass die chemische Verwandtschaft auf der Anziehung entgegengesetzt elektrischer Körper beruhe.

Metallfällungen.

Die Erscheinung, dass wenn in eine Metallauflösung ein anderes regulinisches Metall gebracht wird, bisweilen Reduction des aufgelösten Metalloxyds und dagegen Oxydation und Auflösung des hineingestellten Metalles an der Stelle des reducirten erfolgt, wurde schon oben S. 300 und 306. erwähnt, und einem Theil nach als eine galvanische Erscheinung in Anspruch genommen. Diese Reduction des aufgelösten Metalls und die Auflösung des hineingebrachten an der Stelle des reducirten erfolgt in der Regel dann, wenn das hineingebrachte Metall dem aufgelösten in Absicht auf Elektropositivität voransteht, nicht aber dann, wenn das in die Auflösung eines andern gebrachte Metall diesem in Absicht auf Elektronegativität voransteht. Nicht immer jedoch werden die elektronegativen Metalle durch die elektropositiven aus ihren Auflösungen niedergeschlagen, und das Eisen namentlich zeigt in dieser Beziehung bedeutende Anomalien, indem seine Oberfläche gegen gewisse Metallaufösungen, die ein viel negativeres Metall, als es selbst ist, enthalten, sich an verschiedenen Stellen ver-

schieden verhält, an einigen Stellen nemlich Reduction zu bewirken vermag, an andern nicht, oder wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur, was auf einen elektrisch differenten Zustand seiner Oberfläche hinweist. Andere dergleichen Metallauflösungen werden sogar unter den gewöhnlichen Umständen gar nicht durch Eisen zersetzt, und es scheint hiebei vorzüglich mit auf die Beschaffenheit der Säure in der zu fällenden Auflösung anzukommen. — So wird z. B. salpetersaures Kupferoxyd leicht von Eisen zersetzt, nicht aber salpetersaures Silberoxyd, ungeachtet das Kupfer dem Silber in der Elektronegativität nachsteht, und ungeachtet das *schwefelsaure* Silberoxyd leicht vom Eisen reducirt wird; so werden ferner einzelne Tropfen einer mässig concentrirten Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd, die man auf metallisches Eisen bringt, durch das Eisen zersetzt und dasselbe überkuppert, während dieses bei andern nicht der Fall ist.

Der erste Niederschlag, der sich an einem elektropositiven, in die Auflösung eines elektronegativen gebrachten Metall bildet, muss nothwendig, wie schon oben bemerkt wurde, auf einer grösseren Verwandtschaft des elektropositiven Metalls zum Sauerstoff beruhen: das positive Metall äussert vermöge seiner grösseren Positivität eine stärkere Anziehung auf den Sauerstoff des aufgelösten Metalls, als das aufgelöste negative Metall, und scheidet daher letzteres aus, um an seine Stelle zu treten. Ist aber einmal dieser erste Niederschlag des gefällten Metalls am fällenden erfolgt, so ist damit zugleich die Bildung einer einfachen Kette gegeben, von welcher das fällende Metall den positiven, das gefällte den negativen Pol bildet, und dieser Umstand bringt eine neue Bedingung zum Fällen mit sich. Die Säure des aufgelösten Salzes und der Sauerstoff des zugleich zersetzt werdenden Wassers begeben sich als die elektronegativen Bestandtheile der Flüssigkeit zum fällenden Metall als dem elektropositiven Pol der Kette und lösen die-

ses auf; das Metalloxyd und der Wasserstoff des Wassers aber zum negativen Pol, und hier schlägt sich das Metall regulinisch nieder, indem das Oxyd durch den Wasserstoff unter Wasserbildung reducirt wird.

Wenn gleich bei diesen Versuchen die Bildung einer einfachen Kette gegeben ist, so ist damit doch nicht bewiesen, dass die Reduction wirklich auch vermöge dieser Bildung erfolge, da es immerhin möglich wäre, dass die grössere Affinität des elektropositiveren Metalls zum Sauerstoff, welche jedenfalls im Anfang die Reduction allein bewirkt, auch im Verlauf des Processes die alleinige Ursache der Reduction seyn könnte. Dass jedoch die Bildung einer einfachen Kette auch ihren Antheil an der erfolgenden Reduction habe, wird dann ersichtlich, wenn man das fällende Metall gleich anfangs mit einem negativeren zur einfachen Kette combinirt, ihm also ursprünglich einen negativen Pol gibt, indem man z. B. ein Silber-, Platin-, oder Goldstück in eine Kupfervitriolaufösung legt, und dann ein Eisenstäbchen hineinführt. So lange das Eisenstäbchen nicht in Berührung mit der negativen Platte kommt, bleibt diese unverändert und nur das Eisenstäbchen überkupfert sich: so wie sie aber von dem Eisenstäbchen berührt wird und sich mithin zur einfachen Kette mit demselben combinirt, sieht man auch sie von der berührten Stelle aus sich überkupfern, wobei jedoch auch das Eisenstäbchen selbst fortfährt, Kupfer an sich niederzuschlagen, was man erkennt, wenn man es so in die Flüssigkeit neigt, dass eine noch blanke Seite damit in Berührung kommt, zum Beweis, dass auch in den spätern Perioden des Processes das Eisen vermöge seiner grösseren Affinität zum Sauerstoff die Reduction mit bewirken hilft.

Der Zusammenhang der Hülle, mit welcher das gefällte Metall das fällende überzieht, ist sehr locker, oft gleichsam schwammartig, sonst würde es sich auch in der That

nicht begreifen lassen, dass ein Metall, auch nachdem es sich schon ganz mit reducirtem Metall überzogen hat, noch fortfährt die Fällung zu bewirken, weil eine solche Fällung nothwendig voraussetzt, dass ein entsprechender Antheil vom fällenden Metall aufgelöst wird, die Säure aber zu dem fällenden Metall nicht gelangen könnte, wenn die dasselbe umgebende Hülle des gefällten *innig* mit ihm zusammenhängen würde.

Nobili's elektrochemische Figuren.

Wenn man den einen Pol einer Säule in eine Platte, den andern in eine Spitze ausgehen lässt und diese Enden der Pole in der die Säule schliessenden Flüssigkeit nahe einander gegenüberstellt, so erfolgt der Absatz der Bestandtheile aus der Flüssigkeit auf eigenthümliche Weise; es bilden sich verschiedene Figuren, die man, weil Nobili viele Untersuchungen darüber angestellt hat, Nobili's elektrochemische Figuren genannt hat. Ich übergehe die speciellen Thatfachen, da dieser Gegenstand bis jetzt wenigstens kein bedeutendes Resultat für die Theorie geliefert hat.

Elektrochemische Bewegungen.

Weit interessanter sind die Bewegungen von Flüssigkeiten, welche sich unter verschiedenen Umständen einstellen, wenn eine Säule durch eine alkalische, saure oder salzige Flüssigkeit geschlossen wird, die sich in einem Schälchen befindet und zugleich Quecksilber an die Pole gebracht wird, in welches entweder beide Polardrähte getaucht werden, oder blos einer, indem der andere in die Flüssigkeit geleitet wird, oder welches als Zwischenleiter gebraucht wird, indem man beide Polardrähte in die Flüssigkeit, keinen in das Quecksilber leitet. Weil jedoch diese sogenannten *elektrochemischen Bewegungen* theils die Chemie als solche weniger interessiren, theils ihrem Wesen nach

nicht hinlänglich erkannt sind, so glaube ich die Einheiten hier ganz übergehen zu können.

Polaritäts-Umkehrungen in der Kette.

Die Erscheinungen der Ladung haben uns gezeigt, dass ein elektronegatives Metall in der geschlossenen Kette, ohne eine in die Augen fallende Aenderung zu erleiden, an Elektronegativität verliert, so dass es, wenn man es nach einiger Zeit mit einem frischen ihm gleichartigen Metall combinirt, mit demselben eine wirksame Kette bildet, und in dieser als elektropositives Metall auftritt. Die Kraft einer Kette muss durch die Ladung, welche die elektrische Differenz der beiden heterogenen Metalle vermindert, geschwächt werden; nie aber hat man die Ladung eine Umkehrung der Pole hervorbringen sehen, indem das durch die Ladung positiver gewordene negative Metall doch immer noch negativ gegen das andere Metall bleibt, mit welchem es zur Kette ursprünglich combinirt war. In einigen Fällen nun aber hat man bei geschlossenen Ketten eine Umkehrung der Pole beobachtet, wenn nemlich die Metalle mit verschiedenen Flüssigkeiten zur Säule geschichtet wurden. Wird z. B. eine Säule aus Eisen und Kupfer mit gewöhnlichen Salz- oder Säure-Auflösungen auf die gewöhnliche Art geschichtet, so bildet das Eisen den positiven, das Kupfer den negativen Pol, wie denn auch bei der Berührung von Eisen und Kupfer ersteres positiv, letzteres negativ elektrisch wird. Schichtet man dagegen eine solche Säule, statt mit einer der genannten Auflösungen, mit concentrirter Schwefelleberlösung, so bildet umgekehrt das Kupfer den positiven, das Eisen den negativen Pol. Einfacher kann man dieses durch ein einzelnes Elektromotorpaar aus Kupfer und Zink nachweisen, welche beide Metalle mit den Enden des Multiplicators verbunden und zuerst in eine saure oder salzige Auflösung, dann, nach vorhergegangener Reinigung, in eine concentrirte Schwefelleberlösung getaucht werden.

Man hat diese Polaritätsumkehrungen durch die Annah-

ne zu erklären gesucht, dass die Electricität, welche die *Flüssigkeit* durch Berührung mit dem Metall erregt, die Oberhand über diejenige gewinne, welche die Metalle durch ihre gegenseitige Berührung erregen. Diese Erklärung ist jedoch durchaus falsch; vielmehr werden die Metalle, da sie durch verschiedene Flüssigkeiten verschiedene chemische Einwirkungen erleiden, in *neue* Körper verwandelt, deren elektromotorisches Verhältniss ein verschiedenes seyn kann von dem der unveränderten Metalle, woraus sich dann die in gewissen Fällen erfolgende Umkehrung der Polarität von selbst erklärt. Schon der Umstand, dass manche Ketten aus zwei festen und einem flüssigen Leiter während des Geschlossenseyns der Kette selbst die Pole umkehren, wie dieses z. B. bei mehreren Metall-Combinationen der Fall ist, die durch *concentrirte* Salpetersäure zur Kette geschlossen werden, während eine solche Umkehrung durch *verdünnte* Salpetersäure nicht hervorgebracht wird, ferner der Umstand, dass der Effect *im ersten Augenblick* des Eintauchens in *concentrirte* Säure derselbe ist, wie derjenige, den man *bleibend* in verdünnter Säure beobachtet, weist sehr bestimmt darauf hin, dass diese Polaritätsumkehrungen nicht in einem elektromotorischen Verhältniss der Flüssigkeit und der Metalle, sondern in einer durch die Flüssigkeit bewirkten chemischen Aenderung der letzteren begründet sind. Fechner hat dieses in Beziehung auf die zuerst angeführte Polaritäts-Umkehrung bei Anwendung einer Schwefelleberlösung durch ganz entscheidende Versuche bewiesen. Er hat gezeigt:

1) dass während beim Eintauchen einer Combination von Eisen und Kupfer (welche beiden Metalle an die Enden des Multiplicatordrahts befestigt wurden) in *concentrirte* Schwefelleberlösung, das Kupfer sogleich und daurend den *positiven* Pol bildet, es dagegen in einer *sehr stark verdünnten* Lösung daurend den *negativen* Pol, gerade wie in sauren und sal-

zigen Lösungen darstellt, und dass es zwischen dem höchsten Concentrationsgrade und der sehr starken Verdünnung, sehr ausgedehnte Verdünnungsgrade der Schwefelleberlösung gibt, bei welchen in den ersten Momenten nach dem Eintauchen die Ablenkung des Kupfers (d. h. der durch die Ablenkung der Magnetnadel angezeigte el. Zustand des Kupfers) negativ ist, aber allmählig oder durch einen plötzlichen Uebersprung in die entgegengesetzte positive übergeht, während sich zugleich die Oberfläche des Kupfers immer mehr (durch Bildung von Schwefelkupfer) schwärzt.

2) Dass die Umkehrung in diesen Fällen nicht von einer Veränderung der Flüssigkeit abhängt, weil a) sie gleich gut erfolgt, man mag das Eintauchen der Platten in kleinen oder in grossen Massen von Flüssigkeit vornehmen, auf welche letztere eine chemische Aenderung, welche die Metalle von Seiten der Flüssigkeit erleiden würden, von keinem bemerklichen Einfluss seyn könnte; weil b), wenn man in dieselbe Flüssigkeit, in welcher die Umkehrung erfolgt war, zwei frische Platten von Eisen und Kupfer taucht, wiederum zuerst die primäre negative Ablenkung des Kupfers erscheint, um erst nach einiger Zeit in die secundäre positive überzugehen.

3) Dass die Metalle wirklich dabei so verändert werden, dass sie auch bei nachheriger Anwendung einer Flüssigkeit, in der sie sonst die gewöhnliche Polarität gezeigt haben würden, wenn sie mit frischer Oberfläche hineingebracht worden wären, noch das umgekehrte Verhältniss behaupten. Wenn man eine Eisen- und Kupfer-Platte, an den Platinenden des Multiplicatordrahts befestigt, auf den flachen Boden eines Gefässes legt, so dass die Platten einander nicht berühren, und sie nun mit concentrirter Schwefelleberlösung übergiesst, so dass sie ganz davon bedeckt werden, so wird sogleich die secundäre positive Ablenkung des Kupfers erscheinen. Giesst man nun so viel Wasser

hinzu, dass wenn man in diese Flüssigkeit eine frische Eisen- und Kupferplatte taucht, die primäre negative Ablenkung des Kupfers nicht nur anfangs, sondern daurend erfolgt, so wird dessenungeachtet die positive Ablenkung des Kupfers sich nach wie vor erhalten, wenn gleich dem Grade nach geschwächt erscheinen, denn das Kupfer behält die durch die concentrirte Schwefelleberlösung erhaltene chemische Aenderung, wodurch es in Schwefelkupfer verwandelt und sein elektromotorisches Verhältniss gegen Eisen umgekehrt worden ist, auch in der nun verdünnten Schwefelleberlösung bei.

Da die Bildung von Schwefelkupfer auf der Oberfläche der Kupferplatte die Ursache der Polaritätsumkehrung ist, so erklärt sich, warum die ursprüngliche Ablenkung durch Eintauchen in Säuren, welche das Schwefelkupfer zersetzen, wieder hergestellt wird, warum diese Herstellung nicht augenblicklich erfolgt, wenn die Rinde von gebildetem Schwefelkupfer dick ist, warum schon die Berührung mit der Luft, welche das Schwefelkupfer oxydirt, das ursprüngliche Verhalten wieder herstellt, warum eine längere Berührung mit der Luft hierzu erfordert wird, wenn eine dickere Rinde von Schwefelkupfer sich gebildet hatte u. s. f. — Das Eisen wird durch eine Schwefelleberlösung viel weniger verändert als das Kupfer, auch hat Fechner durch Versuche nachgewiesen, dass in dem angeführten Fall die Umänderung der Metalle, insoweit sie die Umkehrung veranlasst, sich entweder allein, oder fast allein auf das Kupfer bezieht.

Chemische Wirkungen an metallischen Zwischenbogen.

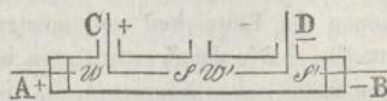
Wir haben noch die chemischen Wirkungen zu betrachten, welche sich an metallischen Zwischenbogen und Zwischenplatten zeigen, die man in eine im Kreis einer volta-

sehen Kette befindliche Flüssigkeit hineinbringt. Solche Wirkungen zeigen sich nicht blos dann, wenn man durch solche Metalle zwei Portionen der Flüssigkeit vollkommen von einander scheidet, sondern auch dann, wenn man in die Flüssigkeit einen solchen metallischen Körper, z. B. einen Draht, blos hineinlegt. *An demjenigen Ende des Zwischenmetalls (oder, bei Platten, an derjenigen Fläche), welches dem positiven Pol zugekehrt ist, sieht man solche chemische Wirkungen vor sich gehen, als wenn es selbst einen negativen Pol darstellte; dagegen umgekehrt dasjenige Ende, welches dem negativen Pol zugekehrt ist, einen positiven Pol darzustellen scheint.* Legt man z. B. in eine horizontale mit Flüssigkeit gefüllte Röhre, in deren beide Enden die Polardrähte einer Säule tauchen, einen Eisendraht, so wird sich das dem negativen Polardraht zugekehrte Ende desselben oxydiren; an dem andern, dem positiven Polardraht zugekehrten Ende wird sich Wasserstoffgas entwickeln; die Mitte des Drahts aber wird sich indifferent verhalten.

Diese Erscheinungen zeigen sich nicht blos dann, wenn man ein einziges Zwischenmetall anwendet, sondern bei einer beliebigen Anzahl von Scheidewänden, Zwischenbogen oder Drähten, die man in der Flüssigkeit anbringt, und zwar immer mit dem gleichen Erfolg: jedes Ende oder jede Fläche des Metalls nemlich, woein der positive Strom eintritt, wird sich als der negative, jedes entgegengesetzte Ende als der positive Pol *hinsichtlich der daran beobachteten chemischen Erscheinungen* verhalten. Bei Anwendung mehrerer Zwischenmetalle muss aber, wenn diese Erscheinungen bemerklich werden sollen, die Plattenanzahl der ursprünglichen Säule verhältnissmässig vermehrt werden.

Diese Erscheinungen liefern zugleich den Beweis, dass die chemischen Zersetzungen der voltaschen Kette von der *elektroskopischen* Elektrizität unabhängig sind. Wenn man

in eine mit Flüssigkeit gefüllte Röhre, in deren Enden die



Polardrähte einer Säule
A und B tauchen, durch
2 oben an der Röhre an-
gebrachte Oeffnungen 2

Drähte Cws, Ds'w' einbringt, so zeigt der ganze Draht Cws, der dem positiven Polardraht A zugekehrt ist, positive, und der ganze Polardraht Ds'w', der dem negativen Polardraht B zugekehrt ist, negative elektroskopische Elektrizität: dennoch aber entwickelt sich an der Stelle w des Drahts Cws, Wasserstoffgas, und an der Stelle s' des Drahts Ds'w' Sauerstoffgas, während bei s des Drahts C Sauerstoffgas, bei w' des Drahts D Wasserstoffgas sich entwickelt. (Ist das Metall des Drahts ein leicht oxydirbares, so verbindet sich der Sauerstoff mit demselben).

Die Erklärung dieser chemischen Wirkungen der Zwischenplatten ergibt sich ganz einfach aus der Erklärung der chemischen Wirkungen der Säule nach der Theorie von Faraday.

In Folge der Reaction der Bestandtheile einer jeden Portion der zersetzbaren Substanz, afficirt, wie sie es sind, durch die Dazwischenkunft des elektrischen Stromes, schreiten Portionen der näheren und entfernteren Bestandtheile in der Richtung des Stromes so weit fort, als sie Stoffe entgegengesetzter Art finden, die im Stande sind, ihre Uebertragung zu bewirken, und die eine gleiche Einwirkung von ihnen erfahren; und da, wo sie keine solche Substanz mehr finden, werden sie in freiem Zustand abgeschieden, nemlich auf der Oberfläche des Metalls, welches die Ausdehnung der zersetzbaren Substanz in der Richtung der Ströme begrenzt.

Durch Quecksilber, welches man in die Schenkel einer V förmig gebogenen Röhre hineinbringt und dann zu beiden Seiten mit Flüssigkeit übergießt, in welche man die Polardrähte der Säule taucht, lassen sich diese Erscheinungen

ebenfalls hervorbringen, auch durch Luft (vergl. S. 827.), ja selbst durch nicht metallische flüssige Körper, wenn ihren Theilchen die freie Beweglichkeit abgeht. Dieses letztere scheint wenigstens aus folgender Erfahrung von Grotthuss sich zu ergeben. Eine mit Flüssigkeit gefüllte Glasröhre, in welcher sich ein sehr feiner Riss befand, stand in einem mit Flüssigkeit gefüllten Becher; in die Flüssigkeiten wurden die Polardrähte der Säule geleitet. An den entgegengesetzten Seiten dieses Risses nun, durch welchen allein beide Flüssigkeiten mit einander communicirten, giengen die erwähnten chemischen Wirkungen vor sich.

Ketten von anderer Construction, als die bisher betrachteten.

Wir haben bisher blos die gewöhnliche Kette betrachtet, die aus zwei festen (metallischen) und einem flüssigen (nicht - metallischen) Leiter besteht, und entweder eine einfache Kette ist, wenn sie nur ein einziges Elektromotorpaar enthält, oder eine zusammengesetzte Kette (Säule), wenn sie deren mehrere enthält.

Es gibt nun noch verschiedene anders construirte Ketten oder Säulen, die einen Strom hervorzubringen fähig sind, und die, ob sie gleich für die Chemie insofern weniger wichtig sind, als sie im Allgemeinen keine oder jedenfalls schwache chemische Wirkungen hervorbringen, doch gerade wegen ihrer Wirksamkeit oder Unwirksamkeit in gewissen Beziehungen, sehr geeignet sind, mehreres die Theorie der gewöhnlichen Kette Betreffende zu erläutern. Diese Ketten oder Säulen sind folgende:

- 1) Die sogenannten *trockenen* oder *zambonischen Säulen*;
- 2) Die *zweigliedrigen Säulen*, welche blos aus Einem Metall und Einer Flüssigkeit, oder einem wenig Feuchtig-

keit enthaltenden Halbleiter zusammengesetzt sind;

3) Ketten aus *Einem festen*, und *zwei oder mehreren flüssigen Leitern*;

4) *Thermoelektrische Ketten*, die aus einer Combination von *blos zwei Metallen*, ohne irgend eine Flüssigkeit, bestehen.

1) Trockene (zambonische) Säulen.

Die trockenen Säulen reihen sich am nächsten an die gewöhnliche (hydroelektrische) Säule an. Sie unterscheiden sich von der letzteren dadurch, dass in ihnen die Stelle des feuchten Zwischenleiters der hydroelektrischen Kette, von einem nur wenig Feuchtigkeit darbietenden Halbleiter, wie z. B. Papier in lufttrockenem Zustand, oder einem andern hygroskopischen Körper, vertreten wird.

Die gewöhnliche Construction solcher Säulen ist folgende. Man schneidet Scheiben aus unächtem Gold- und Silberpapier, und schichtet diese so übereinander, dass immer eine Silberfläche einer Goldfläche gegenüber liegt; die Scheiben werden dann durch einen geringen Druck, gewöhnlich, indem man sie mittelst überfirnisster Seidenfäden zusammenschnürt, in innige Berührung mit einander gebracht. Um recht merkliche Wirkungen zu erhalten, muss man wenigstens 800 bis 1000 Scheibenpaare anwenden, die übrigens nicht gross zu seyn brauchen *).

In

*) Kämtz hat gezeigt, dass sich wirksame trockene Säulen auch aus organischen Substanzen, ohne alle Mitwirkung metallischer Körper, errichten lassen. Man überstreicht Conceptpapier mit den Lösungen verschiedener organischer Stoffe, lässt es trocknen, und zerschneidet es dann in gleich grosse Vierecke, von denen je zwei, die mit ungleichen Stoffen, z. B. mit Ochsenblut und Stärke bestrichen sind, mit der reinen Papierseite gegen einander gelegt werden,

In Beziehung auf die elektroskopischen Wirkungen verhalten sich die trockenen Säulen der Hauptsache nach ganz wie die hydroelektrischen, namentlich hat auch bei ihnen die Grösse der Scheiben auf die Grösse der endlichen Ladung, welche eine, an einem Pole mit dem Boden in Verbindung stehende Säule dem Elektrometer ertheilt, keinen Einfluss; es findet jedoch die bemerkenswerthe Verschiedenheit statt, dass die Zeit, in welcher das Elektrometer seine volle Ladung dadurch erhält, oder in welcher eine Leidner Flasche dadurch bis zum Maximum geladen wird, sehr abhängig von der Grösse der Scheiben ist, indem die Ladung immer um so schneller vollendet ist, je grösser die Scheiben sind. Dieses beruht höchst wahrscheinlich darauf, dass je grösser die Oberfläche des Elektrometers oder die Capacität der Leidner Flasche im Verhältniss zu der Oberfläche der Scheiben ist, um so mehr auch die Intensität der Polscheiben im ersten Augenblicke, in welchem die genannten Apparate an denselben angebracht werden, geschwächt werden muss, daher auch eine um so längere Zeit erfordert wird, um diesen Verlust durch Zuleitung aus den übrigen Gliedern der Säule wieder so weit zu ersetzen, dass nun die Polscheibe und der daran angebrachte Apparat die Intensität erhalten, welche ihnen im Zustand des Gleichgewichts unter den gegebenen Umständen zukommen muss. — Etwas ähnliches beobachtet man bei der voltaschen Säule nicht, ungeachtet eine solche Schwächung unter den genannten Umständen auch bei ihr wahrscheinlich statt findet,

so dass zwei ungleichartige Schichten durch eine doppelte Papierdicke von einander getrennt sind. Man erhält so elektrische Paare, die in dem angeführten Fall aus Ochsenblut, Papier und Stärke bestehen und zu Säulen von einigen 100 Paaren zusammengelegt werden. Ochsenblut stellt den positiven, Stärke den negativen Körper dar.

und nur nicht, wegen der ausserordentlich schnell sich wiederherstellenden Ladung, in die Beobachtung fällt.

Man beobachtet bei den zambonischen Säulen eine zweifache Art von Wirksamkeit, die offenbar auf zweierlei durchaus verschiedenen Principien beruht.

Fürs erste bemerkt man, dass wenn eine solche Säule gänzlich oder nur mässig durch Wärme ausgetrocknet wird, sie dann, wenn sie auf die gewöhnliche Temperatur herabgekommen ist, so lange keine Elektrizität am Elektrometer zu erkennen gibt, bis sie wieder Zeit gefunden hat, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen. Die Wirksamkeit der Säule wird durch Alles befördert, was die Leitungsgüte des Papiers erhöht; Veränderungen in der Temperatur und dem Feuchtigkeitszustand der Luft äussern daher einen sehr bedeutenden Einfluss, und die Wirksamkeit ändert sich mit der Witterung, wobei zu bemerken ist, dass die Feuchtigkeit der Luft insofern begünstigend wirkt, als sie von den hygroskopischen Zwischenleitern angezogen wird, schwächend dagegen insofern, als sie die Elektrizität in dem Maasse, als diese in der Säule frei wird, von Aussen derselben zu entziehen strebt.

Auf der andern Seite aber erhält eine solche vollkommen ausgetrocknete Säule, in dem Maasse, als sie *weiter erwärmt* wird, ihre Wirksamkeit wieder, so dass sie bei 70° bis 75° sogar stärker auf das Elektrometer wirkt, als die nicht ausgetrocknete Säule bei gewöhnlicher Temperatur. Da nun das Papier durch das Austrocknen zum Nichtleiter wird, so kann die Wirksamkeit einer solchen Säule nicht mehr auf dieselbe Weise erklärt werden, wie die Wirksamkeit der gewöhnlichen zambonischen Säule, die nach demselben Princip, wie die Wirksamkeit der voltaischen Säule sich erklären lässt. Man hat auch andere auf das Elektrometer wirksame Säulen errichtet, bei welchen die Zwischenlagen zwischen den Elektromotoren aus er-

wärmten oder nicht erwärmt, vollkommenen Nichtleitern bestanden, deren Wirksamkeit daher gleichfalls nach einem andern Princip, als die der gewöhnlichen voltaschen Säule erklärt werden muss.

Die Wirksamkeit solcher Säulen scheint am genügendsten durch eine *Vertheilung*, die durch den Nichtleiter hindurch statt finden würde, erklärt werden zu können; eine Erklärungsart, die Viele sogar auch auf die gewöhnliche voltasche Säule übertragen wissen wollen, indem sie annehmen, dass auch die besten flüssigen Leiter für die schwachen Grade von Elektrizität, welche durch die Berührung heterogener Metalle erregt werden, als Nichtleiter wirken. Man kann sich nemlich vorstellen, dass die zwischen zwei Elektromotoren der Säule (Gold- und Silberpapier) entwickelte Elektrizität, welche durch den dünnen Nichtleiter hindurch nicht mehr direct von einer Platte zur andern übergehen kann, vertheilend auf das Electricum des nächsten Plattenpaares durch die nichtleitende Papierschicht hindurch wirke, dass die gleichnamige El. in den entfernteren Elektromotor dieses Paares zurückgedrängt, die ungleichnamige in dem zunächst liegenden angehäuft werde.

Hat man z. B. Zink, Kupfer, Papier; Zink, Kupfer, Papier, so wird die negative El. der Kupferscheibe des ersten Paares bewirken, dass durch Vertheilung die Zinkscheibe des zweiten Paares positiv, die Kupferscheibe desselben Paares negativ elektrisch wird: beide Metalle werden aber noch ausserdem, vermöge ihrer gegenseitigen Berührung, das Zink positiv, das Kupfer negativ elektrisch werden, und auf diese Weise werden die Elektrizitäten dieses zweiten Paares nahe verdoppelt werden, mithin mit verstärkter Kraft vertheilend auf die darauf folgenden Plattenpaare wirken; durch Vervielfältigung solcher Schichtungen wird mithin die El. verstärkt werden.

Zur Hervorbringung der chemischen Wirkungen sind

die zambonischen Säulen wenig geeignet, wovon die Ursache in der schlechten Leitungsfähigkeit, vermöge welcher die entzogene Elektrizität sich sehr langsam wieder ersetzt und daher die Strömung unterbrochen wird, zu liegen scheint; doch ermangeln sie dieses Vermögens nicht ganz, nur werden dazu sehr starke Apparate erfordert. Mit einer zambonischen Säule von 1800 Doppelblättern von 6 Zoll Länge und 6 Zoll Breite erhielt Bohnenberger eine eben so starke Gasentbindung, wie mit einer gewöhnlichen voltaschen Säule von 60 bis 100 zweizölligen Doppelscheiben. Diese Säule gab auch Schläge. Da man bei der gewöhnlichen voltaschen Säule findet, dass je schlechter die Leitungsfähigkeit ist, um so mehr Vergrößerung der Oberfläche zu der Wirkung der geschlossenen Kette beiträgt, um so weniger dagegen Vervielfältigung der Plattenpaare ihre Wirkung zu verstärken vermag, so lässt sich nach der Meinung von Fechner erwarten, dass die Wirkungen der *geschlossenen* Kette, wie chemische Wirkungen, Glühungserscheinungen, Schläge u. s. f., mittelst zambonischer Säulen in einem ausgezeichneteren Grade dann erhalten werden würden, wenn man statt vieler Paare vielmehr *grosse Oberflächen* anwenden würde.

Die wichtigste Anwendung, die man bis jetzt von den zambonischen Säulen gemacht hat, ist die zur Construction eines höchst empfindlichen Elektroskops, welches im Wesentlichen folgende Einrichtung hat. Von den Polen einer horizontal liegenden, aus 800—1000 Plattenpaaren zusammengesetzten zambonischen Säule, gehen Metalldrähte aus, die über der Säule gegen einander nach einwärts gebogen werden, so dass die Enden der Drähte in nur geringer Entfernung von einander sich befinden und beide gleich weit von einer Vertikal-Linie, die man sich in der Mitte der Säule errichtet denkt, entfernt sind. Beide Drähte endigen sich in Metallplättchen (Polplatten), zwischen welchen in

der Mitte ein Goldblatt herabhängt. So lange dieses im natürlichen Zustand sich befindet, wird es, wenn es genau in der Mitte zwischen beiden Polplatten schwebt, im Gleichgewicht zwischen beiden bleiben: führt man aber dem Goldblatt eine gewisse Art von El. zu, oder erregt sie durch Vertheilung in ihm, so wird es von demjenigen Pol angezogen werden, der mit ihm die ungleichartige El. hat, und sich zu diesem Pol hinbewegen, während zugleich die Abstossung der gleichartigen El. des andern Pols diese Wirkung unterstützt. Auf solche Art erkennt man mit dem Vorhandenseyn zugleich die Art der zugeführten Elektrizität. — Häufig bedient man sich auch zweier, gleich grosser, in vertikaler Stellung neben einander befestigter Säulen, deren gleichnamige Pole in verkehrter Richtung sich befinden, und zwischen welchen in der Mitte ein Goldblättchen herabhängt. Die eine Säule (die wir die erste nennen wollen) hat ihren + Pol oben, den — Pol unten; die zweite den — Pol oben, den + Pol unten. Das in der Mitte von beiden herabhängende Goldblättchen wird keine Bewegungen zeigen, so lange es sich im natürlichen Zustand befindet: theilt man ihm aber z. B. — El. mit, so wird sein oberer Theil vom + Pol der ersten Säule, sein unterer vom + Pol der zweiten Säule angezogen werden, es wird oben eine gegen die erste Säule convexe Biegung machen und sich unten gegen den untern Pol der zweiten Säule zu hinbewegen, und diese Wirkung wird durch die Abstossungen des oberen — Pols der zweiten Säule und des untern — Pols der ersten Säule unterstützt werden. Aus leicht begreiflichen Gründen kann übrigens dieses höchst empfindliche Elektroskop, welches Behrens zuerst angegeben, und Bohnenberger verbessert hat, noch weniger als das voltasche Strohhalmelektrometer, Anspruch auf den Namen eines *Elektrometers* machen.

2) Zweigliedrige Säulen.

Die zweigliedrigen Säulen schliessen sich einerseits an die trockenen zambonischen, andererseits an die gewöhnlichen voltaschen Säulen an, denn sie können sowohl mittelst Zwischenleiter, die entweder nur wenig Feuchtigkeit darbietende Halbleiter, oder wirkliche Flüssigkeiten, jedoch immerhin schlecht leitende Flüssigkeiten sind, dargestellt werden. Von beiden genannten Arten von Säulen unterscheiden sie sich dadurch, dass sie nur aus einem einzigen Elektromotor bestehen, und ihre Wirksamkeit beruht darauf, dass *ungleich grosse Oberflächen der entgegengesetzten Seiten dieses Elektromotors* mit dem wenig feuchten oder wirklich flüssigen Zwischenleiter in Berührung gesetzt werden.

a) Zamboni setzte ~~eine~~ Säule aus 20 kleinen Vierecken von blossen Silberpapier zusammen, so dass die Metallflächen alle nach Unten gekehrt waren und berührte das obere Ende der Säule mit der Collectorplatte eines Condensators, während das untere Ende derselben mit dem Fussboden in Verbindung war. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Minute Zeit zeigte sich am Elektrometer eine Divergenz von positiver Elektrizität, und diese nahm zu, je mehr Scheiben hinzugefügt wurden. Er glaubte aus seinen vielfach abgeänderten Versuchen den allgemeinen Schluss ziehen zu können, dass der positive Pol der Säule immer nach derjenigen Seite hinfällt, wo das Metall in einer grösseren Anzahl Punkten von Feuchtigkeit berührt wird, so dass, je nachdem sich mehr Feuchtigkeit an der mit Metall belegten Fläche des Papiers oder an der andern Fläche befindet, der positive Pol nach der einen oder nach der andern Seite fallen könne. Diese Ansicht scheint durch folgende Construction der zweigliedrigen Säule bestätigt zu werden.

b) Zamboni schnitt aus Stanniol, der auf beiden Sei-

ten ganz glatt polirt war, Vierecke von $\frac{1}{2}$ Zoll Seite, deren jedes in einen höchst feinen, 2 bis 3 Zoll langen Schwanz auslief. Auf einer isolirten Fläche wurden in einem Kreise 30 kleine runde Uhrgläser gestellt und alle bis zu einer gewissen Höhe mit destillirtem Wasser gefüllt. Darauf legte er in das erste Uhrglas einen dieser Stanniolstreifen so hinein, dass das Viereck sich ganz darin befand, der Schwanz aber über den Rand dieses und des nächstfolgenden Uhrglases hinüberhieng und mit seiner feinen Spitze das Wasser des zweiten Glases berührte. In diesem lag auf dieselbe Weise das zweite viereckige Blättchen, dessen Schwanz eben so in das dritte hinüberreichte, und so fort bis zum 30sten Glase. — Wurde nun der Collector eines condensirenden Elektroskops $\frac{1}{3}$ Minute lang mit dem Wasser des ersten Glases, in welches ein Viereck tauchte, in Berührung erhalten, während das Wasser des letzten Glases, in welches eine feine Spitze tauchte, mit dem Boden in Verbindung gesetzt ward, so zeigte sich eine *positive* Ladung, während umgekehrt, wenn das Wasser des letzten Glases mit dem Condensator, und das des ersten Glases mit dem Boden verbunden wurde, der Condensator eine *negative* Ladung erhielt.

Wurde dagegen ein ganz ähnlicher Apparat aus 30 Gläsern mit Stanniolblättchen und destillirtem Wasser zusammengesetzt, nur mit dem einzigen Unterschiede, dass die Stanniolstücke längliche Vierecke bildeten, welche auf den Rändern zweier neben einander stehenden Gläser gleichsam reitend, mit den beiden gleich geformten Enden gleich tief in das Wasser beider Gläser eintauchten, so konnte nie das geringste Zeichen von El. entdeckt werden.

Die zweigliedrigen Säulen geben überhaupt nur schwache Zeichen von El., und ihre Wirksamkeit ist sehr wandelbar. Sie verlieren nach längerer oder kürzerer Zeit

alle elektrische Spannung, welche jedoch wieder hervortritt, wenn man den Grössen-Unterschied zwischen ihren Spitzen und ihren breiten Oberflächen vermehrt, z. B. auf die breiten Flächen unter Wasser neue Flächen von demselben Metall legt, ohne an den Spitzen des Metalls etwas zu ändern. — Uebrigens haben diese Säulen blos ein theoretisches Interesse.

3) Ketten aus Einem festen, und zwei oder mehreren flüssigen Leitern.

Die Existenz solcher Ketten lässt sich sehr leicht auf eine der folgenden Arten mittelst des Multiplicators nachweisen: —

a) Man tränke eine Tuch- oder Pappscheibe mit Kalilösung, eine andere mit Schwefelsäure; beide, Kali und Schwefelsäure, müssen, um nicht zu schnell zerfressend einzuwirken, etwas verdünnt seyn. Diese Scheiben lege man auf zwei Platinbleche, welche mit den Enden des Multiplicators in Verbindung sind, setze hierauf die feuchten Scheiben selbst untereinander in Berührung, indem man die Platinbleche mit ihren feuchten Belegungen auf einander drückt. Augenblicklich wird ein lebhafter Strom entstehen, welcher die Richtung: Kali, Säure, Platin, Multiplicator, Platin, Kali hat.

b) Man kann auch eine mit thierischer Blase zugebundene Glasröhre in ein Gefäss stellen, in die Röhre Kalilösung, in das Gefäss Schwefelsäure, oder umgekehrt, giessen, und hierauf das eine Ende des Multiplicators in die eine, das andere in die andere Flüssigkeit tauchen. Die Blase verhindert die Communication beider Flüssigkeiten nicht, sondern bewirkt blos, dass sie sich nicht schnell mit einander mischen.

c) Endlich kann man auch beide Flüssigkeiten in zwei abgesonderte Gefässe giessen, welche man durch Asbest oder Baumwolle u. s. f. mit einander in Verbindung setzt, und in die man die Platinenden des Multiplicators taucht. — In

beiden zuletzt genannten Fällen ist der Erfolg derselbe, wie in dem ersten.

Da der Multiplicator ein gleichgültiges Zwischenglied ausmacht, so ist es ganz so, als ob die beiden Platinbleche einander unmittelbar berührten. Statt Kali kann man auch irgend ein anderes Alkali, statt der Schwefelsäure irgend eine andere Säure substituiren, man kann ferner statt der Säure dem Alkali Wasser, und umgekehrt statt des Alkalis der Säure Wasser entgegensetzen: immer noch wird der Strom die angegebene Richtung verfolgen.

Auch durch andere Flüssigkeiten, z. B. durch Auflösungen von Schwefelmetallen, Chlormetallen, Cyanmetallen, Salzen u. s. f., die man entweder einander selbst, oder Säuren, Basen, Wasser entgegensetzt, lassen sich Strömungen hervorbringen; es gibt jedoch auch Combinationen, bei welchen man keine elektrische Strömung bemerkt hat.

Die *Stärke* der Strömung scheint in gar keinem directen Verhältniss zu der chemischen Wirkung zu stehen, welche zwischen den Flüssigkeiten statt hat. Zwar erfordert eine starke Strömung auch eine starke chemische Wirkung, aber eine starke chemische Wirkung hat nicht umgekehrt eine starke Strömung nothwendig zur Folge, wie denn z. B. bei der Zersetzung der Barytsalze mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen keine Strömung beobachtet wird.

Die *Richtung* der (positiven) Strömung scheint in diesen Ketten constant mit der Richtung zusammenzufallen, nach welcher sich die elektropositive Flüssigkeit, indem sie sich mit der andern zu mischen oder chemisch zu verbinden strebt, hinbewegt. Da überhaupt, wie wir später sehen werden, *ohne Bewegung der Bestandtheile* keine wirksame Strömung möglich ist, da aber, wo eine solche Bewegung statt finden kann, die Richtung der (positiven) Strömung immer nothwendig dem Gange der positiven Elemente folgen muss, so kann in den angegebenen Fällen die Rich-

tung der (positiven) Strömung keine andere seyn, als die von dem elektropositiven Alkali zu der elektronegativen Säure, nur würde die Strömung in solchen Ketten nicht von dem Gange der sich zersetzenden, sondern der sich verbindenden Bestandtheile abhängen.

Dass wirklich eine Strömung sowohl a) durch Berührung flüssiger Körper mit festen, als b) flüssiger Körper mit flüssigen erregt werden könne, lehren ganz bestimmte Erfahrungen.

a) Man bilde folgende Combination:

Kupfer	}
feuchte Scheibe	
Kupfer	
feuchte Scheibe	
Zink	
feuchte Scheibe	
Kupfer	

und verbinde die äussersten Kupferplatten durch den Multiplicator, der durch die Klammer vorgestellt wird. In dieser Combination sind nirgends, weder zwei ungleichartige feste, noch zwei ungleichartige flüssige Leiter mit einander in Berührung, sondern blos feste mit flüssigen; der Multiplicator draht macht nemlich nur ein gleichgültiges Zwischenglied aus. Dennoch entsteht eine ganz bestimmte Strömung, deren Richtung durch den Pfeil angedeutet ist; die Stärke dieser Strömung ist allerdings viel geringer, als wenn man das mittlere Zink und Kupfer direct durch den Multiplicator verbindet.

b) Man fülle zwei kleine Gläser *A* und *B* mit einer Salpeterlösung und tauche die Platinenden des Multiplicators hinein. In ein drittes Gefäss *C* giesse man etwas Salpetersäure. Man bewerkstellige die Communicationen zwischen *A* und *B* einerseits und *C* andererseits mittelst zweier Bogen von Asbest oder Baumwolle, die mit der Lösung der

Gefässe *A* und *B* getränkt sind, auf folgende Weise. Durch den einen Bogen setze man die Salpetersäure des Gefässes *C* mit der Flüssigkeit in *A* in Verbindung; den zweiten Bogen aber halte man in der Hand, nachdem man an das eine seiner Enden einen kleinen Stab kaustisches Kali angebracht hat, der zuvor schwach mit derselben Auflösung, mit welcher der Bogen selbst befeuchtet worden, nemlich mit der Auflösung, wie sie in den Gefässen *A* und *B* enthalten ist, befeuchtet wird. Endlich bringe man das Alkali mit der Säure des Gefässes *C* in Berührung, während man zugleich das andere Ende des mit dem Alkali verbundenen Bogens in das Gefäss *B* taucht. — Es entsteht ein Strom, der vom Alkali zur Säure geht, und dieser Strom entsteht auch noch dann, ist jedoch viel schwächer, wenn man das Alkali in flüssigem Zustand anwendet. Die Strömung ist überhaupt in diesen Fällen ganz schwach und kann nur mittelst eines sehr empfindlichen Multipliers nachgewiesen werden. — In dem Fall, wo das Alkali in flüssigem Zustand angewendet wird, ist nirgends ein Metall mit ungleichartigen Flüssigkeiten in Berührung (denn beide Enden des Multipliers tauchen in Salpeterlösung); der Erfolg kann mithin nur von der Berührung der ungleichartigen Flüssigkeiten unter einander abhängen.

Die Ketten mit zwei flüssigen und einem festen Leiter sind für die Theorie der Strömung von grossem Interesse. Durch solche Vorrichtungen ist bewiesen worden, dass Flüssigkeiten nicht als blosse Leiter betrachtet werden können, wie wir seither angenommen hatten, sondern dass durch ihre Berührung sowohl mit Metallen als unter einander selbst Elektrizität erregt wird, dass sie mit einem Wort mit den Metallen unter Einer galvanischen Spannungsreihe begriffen sind (vergl. S. 690.). Da wir nun wissen, dass durch Combination von beliebigen Körpern, die aber unter dem Gesetz der allgemeinen galvanischen Spannungsreihe stehen, nie eine

continuirliche Strömung hervorgebracht werden kann (vergl. S. 714.), so scheint die Strömung überhaupt nur eine Folge der *Bewegung der Bestandtheile der Flüssigkeiten selbst* zu seyn. In der That wäre es sonst auch nicht möglich, dass die Flüssigkeiten die Richtung der Strömung, wie sie von der Beschaffenheit der Metalle abhängt, nie umkehrten, so lange nicht die Metalle selbst eine chemische Veränderung erleiden, welche allerdings ihr ursprüngliches elektromotorisches Verhältniss umkehren kann (vergl. S. 859. ff.). In Ketten aus zwei flüssigen und Einem festen Leiter muss daher, gerade wie bei Ketten aus drei festen Leitern, ein Zustand des Gleichgewichts eintreten, so lange nicht eine Bewegung der Bestandtheile der Flüssigkeiten oder ihrer selbst erfolgt, und die Richtung der positiven und negativen Flüssigkeiten oder ihrer Elemente muss die Richtung des entsprechenden Stroms bestimmen. Wenn das Metall, mit welchem die Flüssigkeiten combinirt werden, nicht merklich von diesen angegriffen zu werden vermag, wie dieses in der Regel beim Platin der Fall ist, so findet die *Bewegung der Flüssigkeiten* oder ihrer Elemente *bloß* gegen einander statt, und die Richtung der Strömung lässt sich dann oft leicht nach dem elektrischen Verhältniss der Flüssigkeiten voraussehen, da z. B. Säuren gegen Alkalien elektronegativer sind u. s. f. Können aber die Metalle von den Flüssigkeiten angegriffen oder verändert werden, so findet eine complicirte Wirkung statt, weil dann die Flüssigkeiten oder ihre Bestandtheile nicht *bloß* nach einander hin, sondern auch nach den Metallen zu sich bewegen werden, und mithin das Uebergewicht der Wirkungen die Richtung des Stroms bestimmt, die sich daher in solchen Fällen nicht mit Sicherheit vorausbestimmen lässt.

4) Thermoelektrische Ketten.

Die von Seebeck entdeckten thermoelektrischen Ketten bieten in mehrfacher Beziehung ein grosses Interesse dar, und erläutern sehr schön verschiedene Punkte der Theorie der gewöhnlichen hydroelektrischen Kette. —

Bei allen bisher betrachteten Ketten war die Zwischenwirkung einer leitenden Flüssigkeit wesentliche Bedingung für die Erregung eines anhaltenden Stroms, und es ist oben (S. 714.) gezeigt worden, dass durch einen aus zwei heterogenen Metallen, ohne Zwischenwirkung einer Flüssigkeit gebildeten geschlossenen Bogen, desswegen keine Strömung hervorgebracht werden kann, weil der von einer Berührungsstelle her strömenden Elektrizität auf jedem Metall stets eine gleichstarke und gleichartige El. von der andern Berührungsstelle her entgegenströmen würde, die durch ihre gegenseitige Abstossung die fortgehende Strömung verhindern und vielmehr einen Zustand des Gleichgewichts hervorbringen müsste, vermöge dessen das eine Metall einen gleichförmigen fixen Zustand positiver, das andere einen gleichförmigen fixen Zustand negativer El. behaupten würde. Solche metallisch geschlossene Ketten würden sich überhaupt in jeder Beziehung wie offene verhalten.

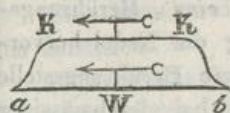
Würde nun aber das elektrische Verhältniss der Metalle an der einen Berührungsstelle so verändert werden können, dass sie hier eine stärkere oder eine schwächere Wirkung äusserten, als an der anderen Stelle, so könnte natürlich kein solcher Gleichgewichtszustand mehr eintreten, sondern es müsste eine Strömung von derjenigen Stelle aus erfolgen, an welcher eine stärkere Wirkung statt findet.

Dieser Erfolg wird wirklich erhalten, wenn man von einer geschlossenen Kette aus zwei Metallen die eine Berührungsstelle erhitzt, während man die andere erkaltet oder auf gewöhnlicher Temperatur lässt, oder umgekehrt, wenn

man die eine Berührungsstelle im Verhältniss zur andern erkaltet; kurz: jede geschlossene Kette aus zwei Metallen wird, ohne alle Mithülfe einer Flüssigkeit, zur wirksamen, wenn man die zwei Berührungsstellen der Metalle auf eine verschiedene Temperatur bringt. — Man hat solche Ketten auch *thermomagnetische* genannt, weil man mittelst derselben, aus bald anzugebenden Gründen, fast blos Wirkungen auf die Magnetnadel hervorzubringen vermag.

Ob die Strömung in solchen Ketten dadurch erregt werde, dass die elektrische Spannung an einer der Berührungsstellen grösser ist, als an der andern, dass also, sey es nun durch Erwärmung oder durch Erkältung, die elektromotorische Kraft vermehrt wird, oder dadurch, dass zwar nicht die el. Spannung, aber die Schnelligkeit, mit welcher sich die El. von der Berührungsstelle der Metalle aus entwickelt, durch Verschiedenheit der Temperatur verändert wird, in welchem Fall dann natürlich diejenige Berührungsstelle die Richtung des Stroms bestimmen würde, von welcher aus sich in gleicher Zeit eine grössere Menge von El. entwickelt, ist durch die Erfahrung bis jetzt nicht ausgemittelt; gegen die erstere Annahme würde übrigens die Erfahrung sprechen, dass gleich erwärmte Elektromotorplatten am Elektrometer merklich dieselbe elektrische Spannung zu erkennen geben, wie Platten von gewöhnlicher Temperatur, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die Verschiedenheit der Spannung an den verschiedenen Berührungsstellen nur gering zu seyn brauchte, um die schwachen Strömungswirkungen dieser Ketten hervorzubringen, und daher vielleicht wirklich vorhanden, mittelst des Elektrometers aber nicht wahrgenommen worden seyn konnte.

Der Fundamentalversuch für solche thermo-elektrische Ketten ist folgender:



Eine Wismuthstange aWb wird mit einem gebogenen Streifen starken Kupferblechs aKkb bei a und b zusammengelöthet. Diese Kette erhält

schon dadurch, dass man eine der gelötheten Stellen a oder b mit der Hand oder den Fingerspitzen berührt, eine solche Kraft, dass eine zwischen K und W gebrachte Magnetnadel zu einer Abweichung von $10^\circ - 15^\circ$ gebracht wird. Lässt man auf eine der gelötheten Stellen einige Augenblicke lang die Wärme der Flamme einer Weingeistlampe einwirken, so werden diese Abweichungen bis auf $50^\circ - 70^\circ$ steigen, und je nachdem dieses bei a oder bei b geschieht, wird die Magnetnadel östliche oder westliche Ablenkung zeigen. — Eben so kann man dergleichen Ablenkungen hervorbringen, wenn man die eine der Löthstellen mit Eis umgibt; während man die andere auf gewöhnlicher Temperatur lässt; die stärksten Abweichungen erhält man aber dann, wenn man die eine Löthstelle erhitzt, während man zugleich die andere erkaltet.

Bei Anwendung von Wismuth und Kupfer geht die Ablenkung der Magnetnadel immer nach einer solchen Richtung, als wenn die Elektrizitätserregung an der *kälteren* Berührungsstelle überwäge, oder von hier aus die Entwicklung der El. vor sich gieng: bei mehreren andern Metallen dagegen geht die Strömung von der *erwärmten* Stelle aus. *)

Dass in der That nicht die Wärme an sich, sondern nur der Unterschied der Temperatur der beiden Berührungsstellen Ursache der Strömung sey, ergibt sich daraus, dass wenn *beide* Berührungsstellen *gleich stark* erwärmt oder erkaltet werden, keine Strömung erfolgt, und

*) Sofern nemlich das elektrische Verhältniss der Metalle, wie es sich aus der galvanischen Spannungsreihe ergibt, hierbei vorausgesetzt wird.

dass, nachdem man zuerst nur *eine* Berührungsstelle erwärmt und so eine Ablenkung der Nadel hervorgebracht hat, und nun auch die andere Berührungsstelle erwärmt, die Ablenkung geringer wird, bei gleichmässiger Erwärmung beider Stellen auf Null kommt, endlich aber, wenn die zweite Stelle die Temperatur der ersten zu übersteigen anfängt, wieder erscheint, jedoch nach entgegengesetzter Richtung.

Der Multiplicator leistet hinsichtlich der Verstärkung der Wirkungen solcher Ketten nur wenig Vortheil, weil der Widerstand in diesen blos aus Metallen zusammengesetzten Ketten überhaupt gering ist und durch einen langen Multiplicatordraht verhältnissmässig sehr vermehrt wird; jedenfalls müssen daher die Multiplicatordrähte dicker und weniger lang seyn, d. h. eine geringere Anzahl von Windungen enthalten. Die geringe Wirksamkeit des Multiplicators bei den thermoelektrischen Ketten folgt aus der allgemeinen Theorie der geschlossenen Kette und wird durch die Erfahrung bestätigt. —

Ununterbrochene metallische Continuität des Bogens ist ein wesentliches Erforderniss des thermoelektrischen Stroms, indem schon ein Blatt Papier, eine Goldschlägerhaut u. s. f., zwischen die Metalle an der kalten Berührungsstelle geschoben, alle Wirkung aufhebt. — Auch ist die Wirkung um so stärker, je vollkommener die metallische Continuität ist, daher die Metalle, wenn sie durch Schmelzung mit einander verbunden werden, stärker wirken, als wenn sie einander blos äusserlich berühren.

Es verdient besonders herausgehoben zu werden, dass unter dem Recipienten der Luftpumpe die Art und Grösse der Abweichung vollkommen die gleiche ist, wie an der Luft; wenigstens erhielt man dieses Resultat mit einer Kette von Kupfer und Wismuth.

Man kann zwei verschiedene Ansichten über diese Ketten aufstellen.

1) Entweder bringt man die Resultate dieser Ketten in Harmonie mit der galvanischen Spannungsreihe, indem man annimmt, dass in den thermoelektrischen Ketten das elektrische Verhältniss der Metalle zu einander dasselbe sey, wie in der gewöhnlichen galvanischen Spannungsreihe. Eine nothwendige Consequenz dieser Annahme ist dann aber die weitere Annahme, dass bei einigen Metallen der Strom von der erwärmten, bei andern von der erkälteten Berührungsstelle ausgehe, d. h. dass entweder die Intensität der El., oder die Schnelligkeit, mit welcher die Elektrizität entwickelt wird, bei den ersteren Metallen durch Erwärmung, bei den letzteren durch Erkältung vermehrt werde. Die Metalle würden sich also, je zwei und zwei zusammengefügt, in zwei Klassen theilen: in der ersten Klasse würden sich diejenigen Metalle befinden, bei welchen der Strom von den erwärmten Berührungsstellen ausgeht, wie bei Zink mit Wismuth, Zink mit Silber, Antimon mit Silber u. s. f.; in der zweiten diejenigen, bei welchen der Strom von der erkälteten Berührungsstelle ausgeht, wie bei Wismuth mit Kupfer, Blei mit Silber u. s. f.

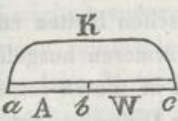
2) Oder man nimmt an, dass der Strom immer von der wärmeren Berührungsstelle ausgehe. In diesem Fall stimmen dann natürlich die Resultate der thermoelektrischen Ketten nicht mehr mit den Resultaten überein, welche die allgemeine galvanische Spannungsreihe an die Hand gibt. Nimmt man z. B. an, dass bei Wismuth und Kupfer der Strom von der erwärmten Berührungsstelle ausgehe, so ist Wismuth negativ elektrisch gegen Kupfer, während es in der galvanischen Spannungsreihe positiver als Kupfer ist. Grösserer Einfachheit wegen, und um die Uebersicht zu erleichtern, legt man gewöhnlich diese letztere Ansicht bei der Aufstellung der thermoelektrischen Reihe zu Grunde,

in welcher jedes Metall positiv mit dem ihm in der Reihe folgenden, negativ mit ihm in der Reihe vorstehenden wird. — Eben so gut könnte man aber auch annehmen, dass der Strom stets von der kälteren Berührungsstelle ausgehe; natürlich würde dann aber die Reihe die umgekehrte Richtung haben müssen.

Es wäre denkbar, dass wenn bei der Combination des Metalls *a* mit dem Metall *b*, und bei der Combination des Metalls *b* mit dem Metall *c* die Strömung von der wärmeren Berührungsstelle ausgeht, nicht auch gerade bei der Combination des Metalls *a* mit dem Metall *c* die Strömung von der erwärmten Stelle ausgehen könnte: dann würden sich die Metalle nicht in einer solchen Reihe aufstellen lassen. Sie lassen sich aber wirklich der Erfahrung zufolge in einer solchen Reihe aufstellen, und ihre Stelle in dieser Reihe ist wenigstens für unbedeutende Unterschiede der Temperatur der beiden Berührungsstellen, ja sogar bei den meisten Metallcombinationen für beträchtliche Temperaturdifferenzen unveränderlich; bei höheren Temperaturdifferenzen aber ändern allerdings einige Metallcombinationen ihre Stelle in der Reihe. In der Regel wächst die Grösse des elektrischen Stroms mit der Grösse der Temperaturdifferenz der beiden Berührungsstellen: bei manchen Metallen nimmt sie aber mit höherer Temperaturdifferenz wieder ab, wird endlich Null, um bei noch höherer Temperatur in die entgegengesetzte Strömung überzugehen.

In Bogen völlig homogener Metalle lässt sich durch eine Temperaturdifferenz, die man an verschiedenen Stellen derselben anbringt, keine Strömung hervorbringen. Seebeck hat gezeigt, dass wenn in solchen Bogen durch verschiedene Erwärmung wirklich eine Strömung entstand, keine vollkommene Homogenität statt fand, was sich nicht blos durch Verschiedenheit des Gefüges an verschiedenen Stellen zu erkennen gab, sondern auf das Bestimmteste auch dadurch, dass solche Bogen immer an gewissen Punkten stär-

ker als an andern das Vermögen besassen, durch Erwärmung oder Erkältung zur Strömung disponirt zu werden.


 Werden zwei Metalle zu einem geschlossenen Bogen nicht durch sich selbst, sondern durch ein drittes, z. B. Antimon und Wismuth durch Kupfer, verbunden, und erwärmt man nun die Berührungsstelle bei *b*, so ist die Ablenkung von derselben Art, als wenn *A* und *W* auch in *a* und *c* mit einander verbunden wären, und *K* äussert nur dadurch einen Einfluss, dass es den vom Strom zu durchlaufenden Weg verlängert, und dadurch die Kraft desselben schwächt, ohne jedoch seine Richtung zu verändern.

Wird dagegen *b* kalt gelassen, aber *a* und *c* erwärmt, so verfolgt der Strom die umgekehrte Richtung von vorhin, und zwar die, welche er verfolgen würde, wenn *a* und *c* unmittelbar, mit Weglassung von *K*, zusammengelöthet wären und die Löhstelle erhitzt würde.

Die thermoelektrischen Ketten verhalten sich daher in dieser Beziehung wie die hydroelektrischen, bei welchen es auch ganz gleichgültig ist, ob die Elektromotoren einander unmittelbar oder mittelbar durch Zwischeneinbringung irgend eines beliebigen Metalls berühren. Ueberhaupt lassen sich die thermoelektrischen Ketten ganz mit den hydroelektrischen vergleichen, wenn man die kältere Berührungsstelle der ersteren dem feuchten Zwischenleiter der letzteren entsprechend setzt. Insofern man nemlich voraussetzt, dass der Strom von der erwärmten Stelle ausgehe, und insofern ein solcher Strom nur durch das Uebergewicht der Elektrizitäts-Entwicklung an dieser erwärmten Stelle über die Elektrizitäts-Entwicklung an der kälteren entsteht, so ist es ganz so, als würde an der kälteren Stelle gar keine El. erregt, und als würde die an der wärmeren erregte El. durch die kältere *fortgeleitet*. So wie die feuchten Zwischen-

leiter der hydroelektrischen Ketten, als schlechte Leiter, den Strom bedeutend schwächen, so schwächt die an der kälteren Berührungsstelle der thermoelektrischen Ketten entwickelte El. den Strom, der von der wärmeren ausgeht, durch ihre Repulsivkraft, so dass überhaupt in diesen letzteren Ketten eine Strömung blos, vermöge einer Differenz, sey es nun in der *Spannung* der an beiden Stellen entwickelten El., oder in der *Schnelligkeit*, mit welcher sie entwickelt wird, erfolgen kann.

Diese Analogie der hydroelektrischen und thermoelektrischen Ketten lässt auch erwarten, dass sich wirksame *vielgliedrige* thermoelektrische Ketten nach Art der hydroelektrischen (voltaschen) Säulen werden zusammensetzen lassen, indem man z. B. Wismuth- und Kupferstäbe in abwechslender Folge zu einem geschlossenen Kreis zusammenlöthet und die Löthungsstellen abwechslungsweise erhitzt und erkaltet, und gerade durch die besondere Art der Wirksamkeit solcher vielgliedriger Ketten wird die Analogie dieser beiden Arten von Ketten auf das Vollkommenste hergestellt und zugleich die oben aufgestellte allgemeine Theorie der geschlossenen Kette bekräftigt.

So wie nemlich eine durch sich selbst geschlossene, aus ganz gleichartigen Paaren zusammengesetzte, hydroelektrische Kette keine grössere Ablenkung der Magnetonadel hervorbringt, als ein einziges Paar (S. 789. 793.), ebenso bringt auch eine geschlossene vielgliedrige thermoelektrische Kette keine grössere Ablenkung, als ein einzelnes Glied hervor, *wenn jedes Glied immer die nemliche Länge behält*, mithin die Länge der ganzen Kette, d. h. der Widerstand der Theile derselben, in demselben Grade zunimmt, als die Zahl der Elemente, aus welchen sie gebildet wird.

Gerade aber, wie die Kraft einer geschlossenen einfachen, oder einer durch sich selbst geschlossenen vielpaarigen hydroelektrischen Kette verstärkt wird, wenn man den

Leitungswiderstand des einzelnen oder der vielen feuchten Zwischenleiter vermindert, d. h. eine bessere Leitungsflüssigkeit anwendet, so wird auch die Kraft einer vielgliedrigen thermoelektrischen Kette verstärkt, wenn man alle einzelnen Metallstäbe kürzer nimmt, und dadurch den Leitungswiderstand vermindert. Aus dem Gesagten folgt aber, dass die Kraft einer solchen vielgliedrigen Kette doch nicht stärker wird, als die Kraft eines einzelnen Gliedes derselben, dass also die Wirksamkeit der thermoelektrischen Kette mit der Anzahl der Glieder bloß dann zunimmt, wenn die *Gesamtkette* dabei immer die nemliche Länge behält, welches dadurch erreicht wird, dass man die einzelnen metallischen Glieder in dem Maasse, als sie vervielfältigt werden, zugleich kürzer nimmt. Dieses Resultat ergibt sich aus der allgemeinen Formel für die Wirksamkeit geschlossener Ketten unmittelbar, nach welcher diese Wirksamkeit gleich ist der Summe der elektromotorischen Kräfte dividirt durch die Summe der Leitungswiderstände: es folgt nemlich hieraus, dass wenn die elektromotorische Kraft in demselben Verhältniss vervielfacht wird, als der Leitungswiderstand, keine Verstärkung des Stroms erhalten werden kann, welche aber sofort erhalten wird, wenn bei gleichbleibendem Totalwiderstand die elektromotorische Kraft vervielfältigt wird, wenn also z. B. die Länge der Gesamtkette, d. h. der Totalwiderstand, unverändert bleibt, während die elektromotorische Kraft dadurch vervielfältigt wird, dass man die in mehrere Stücke zerschnittenen Metallstäbe zu einem geschlossenen Kreis zusammenlöthet und nun an den Lötungsstellen in abwechslender Folge erhitzt und erkaltet.

Man hat mehrere Anordnungen solcher zusammengesetzten Ketten angegeben, von welchen folgende sehr bequem ist. Die Metallstäbe sind hier so gestellt, dass alle Berührungsstellen



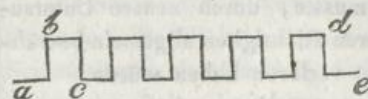
nach oben und nach unten zu liegen kommen, so dass die einen gemeinschaftlich (z. B. mittelst einer heissen Stange) erhitzt, die andern gemeinschaftlich (z. B. durch Eintauchen in gestossenes Eis) erkaltet werden können. Es versteht sich, dass man sich solche Reihen, wenn sie auf die Magnetaedel wirken sollen, als in sich zurücklaufend oder durch einen metallenen Leiter geschlossen vorstellen muss.

Aus der allgemeinen Theorie der geschlossenen Kette ergibt sich auch ferner, dass durch thermoelektrische Ketten die übrigen Wirkungen der geschlossenen Kette ausser den magnetischen, namentlich die physiologischen, chemischen und Verbrennungswirkungen, entweder gar nicht, oder doch nur sehr undeutlich hervorgebracht werden können.

Was die physiologischen und chemischen Wirkungen betrifft, so wird bekanntlich im Allgemeinen ein sehr grosser Widerstand durch den Körper, der diese Wirkungen erfahren soll, in die Kette gebracht. Flüssigkeiten namentlich leisten einen ohne alle Vergleichung grösseren Leitungswiderstand, als metallische Körper, so dass selbst der Totalwiderstand der thermoelektrischen Kette gegen den Widerstand einer auch sehr kurzen Flüssigkeits-Schicht beinahe verschwindet; wirklich lehrt auch die Erfahrung, dass durch die Einbringung eines feuchten Zwischenkörpers in die thermoelektrische Kette die Wirkung derselben so geschwächt wird, dass sie höchstens noch durch sehr empfindliche Galvanometer, oder an den Zuckungen sehr reizbarer Froschpräparate wahrgenommen werden kann.

Am ehesten hätte sich noch erwarten lassen, dass durch thermoelektrische Ketten Verbrennungswirkungen sollten hervorgebracht werden können, da, um diese hervorzubringen, ein verhältnissmässig geringer Widerstand in die Kette gebracht wird; durch die Erfahrung wurden jedoch auch in dieser Beziehung bis jetzt keine deutlichen Wirkungen nachgewiesen.

Nobili hat der mit einem Multiplikator in Verbindung gesetzten thermoelektrischen Kette eine solche Einrichtung gegeben, dass sie ein höchst empfindliches *Thermoskop* abgibt. Der Apparat besteht aus 6 zusammengelötheten Wismuth- und Antimon-Paaren von folgender Form:



Das erste Antimonstück ist *ab*, und das erste Wismuthstück *bc*, und so abwechselnd bis zum Wismuthstück *de* am andern Ende. Diese Vorrichtung befindet sich aber nicht in einer Ebene, sondern in einem Kreise aufgestellt, so dass sie einen kleinen Raum einnimmt, und *a* und *e* einander nahe zu liegen kommen. Der ganze Apparat ist in einer Büchse befestigt, worin er mit einem nicht leitenden Kitt umgossen wird, so dass nur die in die Höhe stehende Bogenreihe *bd* etwas über dem Kitt erhöht bleibt. Jedes der Enden *a* und *e* wird zuvor an einen Kupferstreifen befestigt, die beide an der Seite der Büchse hervorstehen und mit den Enden eines Multiplikators in Verbindung gesetzt werden, welcher aus schon angeführten Gründen für diesen Zweck aus *starkem* Kupferdraht und einer *geringen Anzahl* von Windungen bestehen muss, und mit der Nobilischen Doppel-Nadel (S. 732.) versehen ist. — Wird nun die Temperatur der unbedeckten Bogenreihe *bd* nur um einen Grad verändert, so zeigt sich sogleich eine Abweichung der Magnetnadel. Bei zwei Graden beträgt die Abweichung schon 30° bis 40° . — Man sieht also, dass dieser Apparat die Dienste eines höchst empfindlichen Thermoskops oder vielmehr eines Differentialthermometers leistet, indem eine Aenderung z. B. in der Temperatur der die Büchse umgebenden Luft zunächst nur die unbedeckte Bogenreihe *bd*, nicht aber die mit einem nicht leitenden Kitt umgossene Bogenreihe *ae* afficirt. Aus der Richtung der Ablenkung der Magnetnadel schliesst man, ob die obere unbedeckte Bogenreihe in Vergleichung

mit der unteren eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der Temperatur erfahren hat.

Unipolare Leiter.

Ich habe noch von einer Thatsache zu sprechen, die sehr auffallend erscheinen musste, durch neuere Untersuchungen jedoch, wenn sich deren Richtigkeit allgemein bewähren sollte, alles Wunderbare verloren haben würde.

Erman hatte gefunden, dass der Uebergang der El. von den metallischen Polen der Säule zu gewissen Körpern für die eine Art von El. erschwerter erscheint, als für die andere, so dass solche Körper unter gewissen Umständen für die eine Art von El. isolirend wirken, während sie die andere Art von El. abzuleiten vermögen. Nach der Eigenschaft, vorzugsweise die positive oder negative El. abzuleiten, theilt Erman diese Art Leiter in *positiv-unipolare* Leiter, wohin die Flammen aller sehr wasserstoffreichen Körper, z. B. des Alkohols, der fetten und ätherischen Oele, des Wachses, Camphers, der Harze u. s. f. gehören, und in *negativ-unipolare* Leiter, wohin der ganz trockene Eiweissstoff, die ganz trockene alkalische Seife, die Flamme des Phosphors gehören.

Der Fundamentalversuch Ermans ist folgender:

1) Man errichtet eine mit einer gut leitenden Flüssigkeit geschichtete voltasche Säule, die aus so vielen Plattenpaaren besteht, dass sie auch ohne Anwendung des Condensators an ihren Polen elektroskopische Erscheinungen zeigt. Steckt man hierauf in das eine Ende eines prismatischen Stücks *recht trockener* alkalischer Seife einen Metalldraht, der mit dem Boden in Verbindung steht, und berührt mit dem andern Ende des Seifenprismas *irgend einen* der beiden isolirten Pole der Säule, so wird sich der berührte Pol sogleich entladen, die Divergenz des daselbst

befindlichen Elektroskops wird Null, dagegen nimmt die Divergenz des Elektroskops am andern Pol zu; kurz man erhält denselben Erfolg, wie wenn der vom Seifenprisma berührte Pol mit dem Boden in leitender Verbindung gestanden hätte.

2) Schliesst man dagegen eine an beiden Polen isolirte Säule auf die Weise, dass man in die beiden Enden des Seifenprismas Metalldrähte steckt, die sich nach beiden Seiten zu den Polen begeben, so divergiren die Elektroskope noch wie zuvor, so dass die Seife als Nichtleiter zu wirken scheint.

3) Berührt man aber jetzt die Seife einen Augenblick mit einem Metalldraht, der mit dem Boden in Verbindung steht, so fällt das Elektrometer am negativen Pol sogleich zusammen, während das Elektrometer am positiven Pol das Maximum der Divergenz erlangt.

Aus n^o. 3. folgt, dass die Seife blos die negative El. ableitet, und dieses ist selbst dann der Fall, wenn man sie ganz nahe an dem Draht berührt, der sich zum positiven Pol der Säule begibt, denn auch dann bleibt dieser positive Pol isolirt, d. h. das an demselben angebrachte Elektroskop behält seine Divergenz bei. Dieses erhellt noch weiter auf das Bestimmteste aus folgender Erfahrung. Wenn man, während die Seife die Verbindung zwischen beiden Polen der Säule herstellt, mit benetzten Fingern zugleich den negativen, in die Seife gehenden Polardraht, und die Seife selbst berührt, so erhält man keinen Schlag und die Elektrometer verhalten sich, wie bei n^o. 3. angeführt wurde. Das negative nemlich bleibt Null, und das positive erreicht das Maximum ebenso, wie bei blosser Anlegung der Hand an die Seife. Berührt man aber mit benetzten Fingern den positiven Draht und die Seife selbst, so erhält man einen Erschütterungsschlag: die Elektrometer fallen zusammen und der Kreis ist

geschlossen. Dieser Erfolg beweist, dass *durch die Seife hindurch* die positive El. vom positiven Pol nicht in den Körper eindringen und sich mit der vom negativen Pol aus in denselben eindringenden negativen El. verbinden kann, während eine solche Verbindung erfolgt, wenn man den positiven Draht berührt, und so die positive El. ableitet, zugleich aber die Seife berührt und damit auch die negative El., die in der Seife keinen Widerstand findet, ableitet.

Der Erfolg von n^o. 2. lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass die negative El. eine eben so grosse Schwierigkeit findet, von der Seife zum Metall überzugehen, als die positive El. eine Schwierigkeit findet, vom Metall zur Seife überzugehen. Denn wäre dieses nicht der Fall, so würde kein Grund vorhanden seyn, warum nicht die negative El. durch die Seife hindurch in den positiven Draht übertreten, dort die positive El. neutralisiren, und die Kette geschlossen werden sollte.

Dass übrigens die Seife der positiven El. den *Durchgang* durch ihre Substanz nicht verwehre, wenn sie nur einmal den *Uebergang* zu ihr gefunden hat, erhellt daraus, dass wenn man einen feuchten Leiter an den positiven Draht und die Substanz der Seife andrückt, die positive El. eben so gut den Weg durch sie findet, als die negative. Unterbricht man z. B. die Continuität eines der in die Seife befestigten Drähte durch einen Wasserzersetzungsapparat, so wird, so lange die Poldrähte bloß durch die trockene Seife mit einander in Verbindung stehen, keine Wasserzersetzung statt finden, weil (vergl. n^o. 2.) die Strömung so gut als unterbrochen ist. Legt man nun eine befeuchtete Tuchscheibe an den *negativen* Polardraht so, dass sie zugleich die Fläche der Seife berührt, so wird immer noch keine Wasserzersetzung statt finden, denn die Verhältnisse werden dadurch nicht geändert, da die Seife für sich, ohne einen solchen feuchten Leiter, die negative El. durchlässt. Sobald man aber den feuchten Leiter zwischen den *positiven* Draht und

die Substanz der Seife andrückt, so stellt sich augenblicklich die Wasserzersetzung ein: die vorher divergirenden Elektroskope fallen zusammen, die Säule ist geschlossen. Da schon die geringste Menge von Feuchtigkeit diesen Erfolg hervorbringt, so ergibt sich die Nothwendigkeit, die Seife ganz trocken anzuwenden, wenn man an ihr die Zeichen der Unipolarität beobachten will. Der Erfolg n^o. I. erklärt sich durch die Annahme, dass der Uebergang der Elektricitäten zwischen Seife und Metall nicht absolut verhindert, sondern nur so erschwert ist, dass sich nicht alle El. in dem Maasse, als sie sich an den Polen ansammelt, durch die Berührungsstelle der Seife mit dem Metall hindurch schnell genug zu O.E. vereinigen kann, während diese Schwierigkeit bei der Ableitung bloß des Einen Pols nicht in Betracht kommt, da die Ableitung doch jedenfalls unendlich grösser für den abgeleiteten, als für den durch Luft oder andere gute Isolatoren isolirten Pol bleibt.

Das Wunderbare und Unerklärte dieser Erscheinungen würde nun aber ganz wegfallen, wenn sich zeigen liesse, dass der unipolare Leiter bloß aus dem Grunde die eine Art von El. nicht ableitet, weil an der Stelle, wo diese El. einströmen sollte, vermöge der Einwirkung der Kette selbst ein Nichtleiter sich bildet, dass also die Ausbildung der Unipolarität eine wahrnehmbare Zeit erfordert, um zu Stande zu kommen. Dieses hat Ohm bei der Seife wirklich nachgewiesen, denn er fand, dass eine zwar sehr kleine, doch wahrnehmbare Zeit erfordert wird, um bei ihr die Unipolarität zu Stande zu bringen, dass also die Unipolarität vermöge einer chemischen Wirkung der Kette auf die Seife entsteht, einer Wirkung, die auf der Bildung eines schlechtleitenden Ueberzugs an dem mit dem positiven Pol verbundenen Ende des Seifenprismas, vermuthlich auf der Ausscheidung einer fetten Säure, Talgsäure oder Oelsäure, beruht.

Was diese Erklärung sehr unterstützt, ist die von Ohm

entdeckte Thatsache, dass auch die concentrirte Schwefelsäure ausgezeichnet negativ unipolare Eigenschaften besitzt, aber nur unter solchen Umständen, wo sich ein schlecht leitender Ueberzug bilden kann, und dass diese Unipolarität hier eine sehr merkliche Zeit zur Ausbildung bedarf. Zwischen Polardrähten von Platin oder Gold nemlich, auf welche Metalle die Schwefelsäure keine Einwirkung zeigt, kommt auch keine Unipolarität zu Stande, wohl aber zwischen Polardrähten von Zink oder Messing, vermöge Bildung eines in concentrirter Schwefelsäure unauflöslichen Ueberzugs von schwefelsaurem Zinkoxyd.

Was die übrigen Körper betrifft, von denen bisher unipolare Eigenschaften bekannt waren, wie trockener Eiweissstoff, Flammen u. s. f., so ist durch Versuche bis jetzt nicht ausgemittelt, ob sie wirklich von der Bildung eines schlechtleitenden Ueberzugs abhängig seyen; den Hauptumstand jedoch, dass die Ursache der Unipolarität nicht schon ursprünglich in den Körpern vorhanden sey, hat Ohm bei einigen Flammen wiedergefunden. — Dieser Gegenstand bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Einfluss des ungleichzeitigen Eintauchens homogener Metalle auf die Erregung und Richtung des Stroms.

Eine andere, sehr merkwürdige und bis jetzt ganz unerklärte Thatsache ist folgende.

Wenn man zwei Platten eines homogenen Metalls an den Enden eines Multiplicatordrahts befestigt, hierauf zuerst die eine Platte für sich in ein Gefäß mit saurem oder salzigem oder sogar gemeinem Wasser taucht, dann nach einiger Zeit die andere hinzufügt, so entsteht immer ein Strom, und die Richtung dieses Stroms zeigt an, dass das früher eingetauchte Metall sich *positiv* gegen das später eingetauchte verhält. Zieht man jetzt die zuerst eingetauchte Platte her-

aus, während man die andere in der Flüssigkeit lässt, und taucht sie dann nach einiger Zeit wieder hinzu, so kehrt sich die Richtung des Stroms um, *indem sich wieder das zuletzt eingetauchte Metall negativ verhält*. Man kann auf diese Weise die Umkehrung der Strömung so oft wiederholen als man will, ohne dass die Erscheinung merklich an Intensität abnimmt, und es ist dabei gleichgültig, ob man das herausgezogene Metall abwischt oder nicht. Die Erscheinung selbst aber, d. h. die Stärke der durch das ungleichzeitige Eintauchen erregten Strömung nimmt immer mehr ab, je längere Zeit das zuletzt eingetauchte Metall neben dem zuerst eingetauchten in der Flüssigkeit sich befindet, und die Strömung verschwindet am Ende gänzlich, lässt sich aber dann durch erneuertes ungleichzeitiges Eintauchen sogleich wieder herstellen.

Eine Bedingung, damit durch das ungleichzeitige Eintauchen eine Strömung erfolge, scheint zu seyn, *dass die Flüssigkeit eine merkliche chemische Reaction auf das Metall ausübe*. Man findet nemlich, dass diese Erscheinung um so leichter hervorgerufen wird, je leichter oxydirbar die Metalle sind, daher sie besonders bei dem Zink sehr auffallend ist, und bei diesem Metall, bei Anwendung eines empfindlichen Multipliers, schon mittelst blossen Brunnenwassers zum Vorschein kommt, jedoch um so lebhafter ist, je mehr Salz, oder auch, bis auf eine gewisse Grenze, je mehr Säure dem Wasser zugefügt wird. In concentrirten Säuren wird die Erscheinung undeutlicher, vielleicht, weil die durch das ungleichzeitige Eintauchen erregte Differenz durch die Säure zu schnell wieder aufgehoben wird, um wahrnehmbar zu werden, oder weil der Einfluss der bei verschiedenen Zinkplatten in einem gewissen Grade immer stattfindenden Heterogenität über den Einfluss des ungleichzeitigen Eintauchens das Uebergewicht erhält, so dass der Ausschlag bald nach dieser bald nach jener Richtung erfolgt,

je nachdem diese beiden Einflüsse nach derselben oder nach entgegengesetzter Seite wirksam sind.

Wenn nun aber gleich die durch das ungleichzeitige Eintauchen erregte Strömung bei leicht oxydirbaren, d. h. bei elektropositiven Metallen auffallender ist, als bei schwieriger oxydirbaren negativen, so zeigt sie sich doch auch bei diesen letzteren, nur scheint dann eine stärker eingreifende Flüssigkeit erforderlich zu seyn.

Auch bei andern Arten chemischer Einwirkung! als der oxydirenden, zeigt sich diese Erscheinung, namentlich wenn man sich einer Schwefelleberlösung bedient, in welchem Fall bei Silber und Kupfer eine sehr starke Wirkung erfolgt; auch hier verhält sich das später eingetauchte Metall negativ gegen das früher eingetauchte. Auch in alkalischen Lösungen, die übrigens nach Art der Säuren, nemlich durch indirecte Oxydation zu wirken scheinen, verhält sich das später eingetauchte Metall negativ.

Es war natürlich, dass man diese Erscheinungen durch eine chemische Aenderung des früher eingetauchten Metalls zu erklären suchte. Diese Erklärung hält aber schon deswegen nicht Stich, weil dann namentlich bei dem Zink gerade der entgegengesetzte Erfolg beobachtet werden müsste. Das Zink strebt nemlich sich im Wasser zu oxydiren, oxydirtes Zink ist aber negativ gegen blankes, mithin sollte gerade das zuerst eingetauchte Zink negativ gegen das zuletzt eingetauchte seyn, während doch das Gegentheil beobachtet wird. Man mag ferner zwei ganz frisch gefeilte Zinkplatten, oder eine frisch gefeilte und eine an der Luft ganz matt gewordene gegen einander in kochsalzhaltigem Wasser prüfen: immer zeigt sich die zuerst eingetauchte positiv gegen die zuletzt eingetauchte, man mag nun die frische oder die matte Zinkplatte zuerst eingetaucht haben. Wenn man endlich eine Zinkplatte längere Zeit eingetaucht lässt, sie dann herauszieht, die andere hin-

eintaucht, und gleich nachher die erste wieder hinzu- taucht, so wird diese erste, ungeachtet sie längere Zeit ge- habt hat, sich in der Flüssigkeit zu verändern, dennoch negativ gegen die andere sich verhalten, die nur ganz kur- ze Zeit in der Flüssigkeit verweilt hatte. — Die Luft hat auf diese Erscheinung keinen Einfluss, indem sie sich nach Fe ch- ner in Wasserstoffgas und kohlen-saurem Gas ganz auf die gleiche Weise zeigt.

Möglicherweise könnten übrigens die in Schwefelleber- lösung beobachteten Wirkungen nicht von gleicher Natur seyn mit den in sauren und salzigen Lösungen beobachteten, und vielmehr von einer durch die chemische Aenderung be- wirkten *grösseren* Heterogenität des zuerst eingetauchten Metalls herrühren, insofern diese Heterogenität durch den Einfluss der Luft sehr schnell zerstört wird, und es sich da- her erklären liesse, warum, wenn man das zuerst hineinge- tauchte Metall heraus an die Luft zieht, und es dann wie- der nach einiger Zeit hineintaucht, die Richtung der Strö- mung die entgegengesetzte wird, indem das an die Luft ge- brachte Metall die durch die chemische Wirkung hervorge- brachte Heterogenität schnell verloren haben und dadurch in seinen ursprünglichen elektrischen Zustand zurückgesetzt worden seyn könnte.

Ueber das Verhältniss der gemeinen Elektrizität zur gal- vanischen Elektrizität.

Die vollkommene Identität der gemeinen Elektrizität, wie sie z. B. durch Reiben erregt wird, mit der galvani- schen Elektrizität, deren Erregung auf der Berührung hete- rogener Körper beruht, erhellt schon aus dem bisher Gesagten zur Genüge. Ich stelle die hierauf bezüglichen schon er- wähnten Thatsachen hier zusammen, und füge noch einige weitere hinzu.

1) Leiter der gemeinen El., wie Metalle, Kohle u. s. f.

sind auch Leiter der galvanischen; Körper dagegen, welche wie z. B. Glas, Schwefel, die gemeine El. nicht leiten, verwehren auch der galvanischen El. den Durchgang.

2) Die galvanische El. wirkt auf das Elektrometer, d. h. sie äussert die elektrischen Anziehungen und Abstossungen, wie die gemeine El.

3) Die galvanische El. ist, gerade wie die gemeine, fähig, eine Leidner Flasche oder Batterie zu laden.

4) Die durch einen galvanischen Schlag erregte Empfindung ist ähnlich derjenigen, welche man erhält, wenn man eine Leidner Flasche durch den Körper sich entladen lässt.

5) Die galvanische, wie die gemeine El. nimmt durch Luft und andere Nichtleiter ihren Weg in Gestalt von Funken, die von einem eigenthümlichen Geräusch begleitet sind; auch lassen sich durch gemeine sowohl als durch galvanische El., Metalle in Fluss bringen, glühend machen und wirklich verbrennen; andere brennbare Körper, wie Phosphor, Schwefel, Naphtha, Schiesspulver, sowohl mittelst des gemeinen elektrischen, als mittelst des galvanischen Funkens entzünden.

6) Endlich lassen sich auch solche Wirkungen, von welchen man zum Theil früher geglaubt hatte, dass sie blos durch die galvanische El. hervorgebracht werden können, namentlich die zersetzenden Wirkungen auf chemisch verbundene Körper, so wie die Wirkungen auf die Magnetaedel, durch die gemeine El., wiewohl mit bedeutender Schwierigkeit, hervorbringen.

Deimann und Troostwyck fanden zuerst, dass bei jedem durch das Wasser hindurch geleiteten Entladungsschlage einer Leidner Flasche Gasblasen sich von den Spitzen der in das Wasser reichenden Drähte erheben, die sich als ein Gemeng von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verhalten. Ritter bemerkte, dass das Sauerstoffgas blos von dem mit dem positiven Beleg der Flasche in Verbindung stehenden Draht,

das

das Wasserstoffgas bloß von dem negativen Draht sich erhebt, dann nemlich, wenn der mit dem positiven Beleg in Verbindung gesetzte Draht ein edles Metall ist: ist dieser Draht ein unedles Metall, so erscheint am positiven Draht kein Sauerstoffgas, weil es den Draht oxydirt, und nur am negativen kommt Gas zum Vorschein. Wollaston dagegen erhielt immer an jedem Draht ein Gemeng von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas. Es gelang ihm, mittelst eines sinnreichen Verfahrens, das Wasser durch sehr schwache Grade gemeiner El., und ohne alle Anwendung von verstärkten Schlägen, zu zersetzen. Höchst feine Gold- oder Platindrähte, die man in eine feine Spitze endigen liess, wurden in gläserne Haarröhrchen gesteckt, das Ende des Röhrchens an das spitzige Ende des Drahts angeschmolzen, hierauf so weit von der Glasmasse abgeschliffen, bis gerade die Spitze des Drahts zum Vorschein kam. Leitete nun Wollaston Elektrizität, die aus dem Conductor einer Elektrisirmaschine in Funkengestalt auf den Draht schlug, mittelst der so zubereiteten Spitze des Drahts in Wasser, so wurde dieses zersetzt. Es gelang ihm sogar, das Wasser bei unmittelbarer Berührung des Drahts mit dem positiven oder negativen Conductor, so dass mithin gar keine Funken entstehen konnten, zu zersetzen, wenn er die Verfeinerung der Endspitze des Drahts auf das Aeusserste trieb, was auf folgende Weise geschah. Er füllte ein Haarröhrchen mit einer Auflösung von Gold in Königswasser und verjagte die Säure durch Erhitzung, so dass ein dünnes Goldhäutchen zurückblieb, welches das Innere der Röhre überzog und sich durch Schmelzen des Haarröhrchens in einen Goldfaden verwandelte, der sich mitten durch das Glas hinzog.

Wurde nun die El. durch das Ende dieses Fädchens in das Wasser geleitet, so bedurfte es keiner von dem Conductor auf das andere Ende überschlagenden Funken, sondern dieses andere Ende konnte unmittelbar mit dem Conductor

in Berührung stehen, und man erhielt dessen ungeachtet einen zusammenhängenden Strom kleiner Gasblasen. Als Wollaston einen solchen Draht mit dem positiven, einen zweiten mit dem negativen Conductor einer Elektrisirmaschine in Berührung brachte, und die feinen Spitzen derselben in Wasser leitete, erhielt er zwei Gasströme. *Immer aber erhielt er von jedem der beiden Drähte Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zugleich.*

Man sieht hieraus, dass zwar durch gemeine wie durch galvanische El. das Wasser zersetzt werden kann, dass aber dennoch diese beiderlei Wirkungsarten nicht identisch sind, insofern bei der Zersetzung des Wassers durch gemeine El. nicht zwei Pole erfordert werden, sondern eine einzige Art von El. ausreicht, und an Einem Draht die beiden Bestandtheile des Wassers zugleich zum Vorschein kommen, während bei der Zersetzung des Wassers durch galvanische El. zwei entgegengesetzt elektrische Pole in Thätigkeit sind und an jedem einzelnen Pol nur Ein Bestandtheil des Wassers zum Vorschein kommt.

Zwar versichert Davy, er habe, bei sorgfältiger Vermeidung von Funken, auch nach Wollaston's Verfahren die beiden Bestandtheile des Wassers gesondert erhalten, indem er die feine Spitze des Drahts in isolirtes destillirtes Wasser leitete, das andere Ende des Drahts mit einem Conductor (positiven oder negativen), in Berührung brachte und die in das Wasser geleitete El. durch befeuchtete baumwollene Fäden in die Atmosphäre sich zerstreuen liess. Wurde der Draht mit dem positiven Conductor in Berührung gebracht, so entband sich an der Spitze Sauerstoffgas mit etwas Stickgas gemengt; wurde er dagegen mit dem negativen Conductor in Berührung gebracht, so entband sich Wasserstoffgas mit ein wenig Sauerstoffgas und Stickgas. In beiden Fällen betrug die fremden Gasarten nicht $\frac{1}{30}$ des ganzen Gasvolumens und rührten höchst wahrscheinlich von

der dem Wasser beigemengten atmosphärischen Luft her. Was den Wasserstoff des zersetzten Wassers in dem ersten und den Sauerstoff in dem zweiten Fall betrifft, so nimmt Davy an, dass sie an den Punkten entbunden worden seyen, wo die Zerstreuung der El. in die Atmosphäre vor sich gieng, was er jedoch durch Versuche nicht nachgewiesen hat.

Aber auch durch diese Erfahrung von Davy wird die Wasserzersetzung, welche durch gemeine El. hervorgebracht wird, mit derjenigen Wasserzersetzung, welche die galvanische El. bewirkt, nicht identificirt, denn bei der ersten Art von Zersetzung kommt dieser Erfahrung zufolge zwar ein Bestandtheil des Wassers gesondert an einem Pol zum Vorschein, der andere Bestandtheil des Wassers erscheint aber nicht am entgegengesetzten Pol; an dem negativen Pol erscheint Wasserstoffgas, aber nur das Wasserstoffgas des an diesem Pole zersetzt werdenden Wassers, nicht auch zugleich das Wasserstoffgas des Wassers, welches an dem andern Pol zersetzt wird; dasselbe gilt für das am positiven Pole erscheinende Sauerstoffgas. Die Pole sind keine wahren Pole, denn die Wirkung eines jeden der beiden sogenannten Polardrähte ist eine isolirt für sich bestehende, die von der Wirkung des andern Polardrahts durchaus unabhängig ist. Gerade das, was die Zersetzung des Wassers durch die galvanische El. charakterisirt, nemlich die Ueberführung des einen Bestandtheils des Wassers von einem Pol zum andern, die Abhängigkeit beider Pole von einander, findet bei der Zersetzung des Wassers durch gemeine El. nicht statt. Diese Unabhängigkeit der Pole, oder vielmehr der Spitzen für die Zersetzung von einander, lässt sich erweisen, wenn man eine derselben durch einen Draht oder Finger ersetzt; diese Veränderung stört die Wirkung der beibehaltenen Spitze nicht im Geringsten, wiewohl an dem Draht oder Finger alle Wirkung ausbleibt. Faraday hat gezeigt, dass die Menge des bei elektro-chemischer Zersetzung

zerlegten Stoffes nicht der Intensität, sondern der Quantität der durchgegangenen Elektrizität proportional ist. Bei dem Wollaston'schen Versuche ist aber dieses nicht der Fall. Wenn, bei einem unveränderten Spitzenpaar, die Elektrizität in Funken aus der Maschine dringt, wird eine gewisse Menge Gas entwickelt; macht man die Funken kürzer, so entwickelt sich weniger Gas; und verschwinden die Funken ganz, so wird kaum eine merkliche Menge von Gas in Freiheit gesetzt.

In Beziehung auf die Identificirung der gemeinen El. mit der galvanischen, was die Wasserzersetzung betrifft, hat mithin das sinnreiche Verfahren Wollaston's kein neues Resultat geliefert, insofern man schon vorher wusste, dass das Wasser durch gemeine El. zersetzt werden kann. Das Eigenthümliche dieses Verfahrens besteht vielmehr darin, dass sich mittelst desselben das Wasser auch durch eine sehr schwache El. zersetzen lässt, indem die mangelnde Stärke der El. durch die ausserordentliche Feinheit der die El. dem Wasser zuführenden Drahtspitzen compensirt wird.

Dieses wird durch folgende Erörterung deutlich werden. Wir wissen, dass die El. auf der Oberfläche der Körper sich befindet, und daselbst durch den Druck der Luft fest gehalten wird. Man kann sich vorstellen, dass die El. eine mehr oder weniger dicke Schicht bilde, die von der atmosphärischen Luft umgeben ist, welche das Ausströmen der El. bis auf eine gewisse Grenze verhindert, und dass diese elektrische Schicht gleichsam in einem durch die atmosphärische Luft gebildeten Gefässe eingeschlossen sey. Hat die elektrische Schicht eine geringe Dicke, d. h. ist die Repulsivkraft der Theilchen der El. nicht sehr stark, so wird die El. nicht im Stande seyn, dieses Gefäss zu durchbrechen, d. h. sie wird von der Oberfläche eines isolirten Leiters nicht ausströmen. Nimmt dagegen die Dicke der Schicht bis auf einen gewissen Grad zu, so wird die El. das Gefäss durchbrechen, den Druck der atmosphärischen Luft über-

winden und ausströmen. Theorie und Erfahrung zeigen aber, dass die Dicke dieser elektrischen Schicht, oder was auf Dasselbe hinauskommt, der Druck, den die El. gegen die umgebende Luft ausübt, an den verschiedenen Stellen der Oberfläche eines Leiters nicht immer die gleiche ist; bei einem kugelförmigen Leiter ist er überall der gleiche, bei einem Ellipsoid dagegen an den Enden der grossen Achse beträchtlicher als an den Enden der kleinen Achse, und der Unterschied in der Grösse dieses Drucks ist um so grösser, je grösser die grosse Achse in Vergleichung mit der kleinen ist. An Spitzen endlich müsste der Druck des elektrischen Fluidums unendlich gross werden, wenn sich die El. daselbst anhäufen könnte. Daher erklärt sich das Vermögen der Spitzen, in der nicht leitenden Luft die El. mit der sie geladen sind, schnell ausströmen zu lassen; daher erklärt sich mithin, wie eine schwache El., die man den Drähten mittheilt, durch die grössere Schnelligkeit ihres Ausströmens aus Spitzen compensirt wird, und wie diese Compensation in einem um so höheren Grade statt findet, je mehr sich die Spitze, durch welche die El. ausströmt, dem Ideal der Spitze, d. h. dem mathematischen Punkte, nähert.

Der Versuch Wollaston's ist daher weiter nichts als eine Wiederholung des Versuchs von Troostwyck und Deimann in verfeinerter Weise. Die beobachtete Zersetzung des Wassers erfolgt nicht in Folge einer *Strömung*, wie bei der wahren elektrochemischen Zersetzung, sondern scheint von einer mechanischen Wirkung der El. bedingt zu seyn, wie die Zersetzungen verschiedener zusammengesetzter Gasarten durch Elektrizität.

Uebrigens ist es sehr wahrscheinlich, dass auch mittelst eines solchen Apparats Wasser in analoger Weise, wie durch die voltasche Elektrizität, zersetzt werden könne, nur ist die Zersetzung, wegen der überaus schwachen Strömung höchst unbedeutend. Durch die oben S. 826. angeführten Versuche Faraday's, in welchen an den Grenzen der zersetzten Flüssigkeit Säure und Alkali gegen Luft durch gemeine Elektrizität ausgeschieden wird, ist übrigens

die Identität der gemeinen und der voltaschen Elektricität auch in Beziehung auf elektrochemische Zersetzung auf das Vollständigste erwiesen, ungeachtet in Bezug auf die Gegenwart oder Abwesenheit, oder wenigstens die Natur der für gewöhnlich Pole genannten Theile (welche in jenen Versuchen die Grenzflächen von Luft und Flüssigkeit sind), bedeutende Verschiedenheiten statt finden.

Sofern also nach den Versuchen Faraday's die durch gemeine El. bewirkte elektrochemische Zersetzung ganz von gleicher Art ist mit der, welche unter den gewöhnlichen Umständen von der voltaschen Säule hervorgebracht wird, so ist damit auch erwiesen, dass die gemeine El. eine *Strömung*, wie die voltasche, hervorzubringen vermag. Einen noch entscheidenderen Beweis hiefür liefern die Versuche Colladon's, welchen zufolge bei Anwendung eines mit der Nobilischen Doppelnadel versehenen Multiplicators es in der That gelingt, eine Ablenkung der Magnetnadel durch continuirliche Ströme gewöhnlicher Reibungselektricität hervorzurufen; in diesem Fall müssen jedoch die Windungen des Multiplicators weit sorgsamer, als für Versuche mit der Berührungselektricität isolirt werden, und ein einfaches mit Seide Ueberspinnen ist nicht hinreichend. Colladon setzte das Drahtende eines mit der Doppelnadel versehenen Multiplicators von 100 Windungen mit dem äussern Beleg einer geladenen Leidner Batterie von 30 Flaschen, welche 4000 Quadrat Zoll Fläche darboten, in Verbindung, während das andere mit einer Spitze versehene Ende die El. vom Knopfe des innern Belegs ableitete. Die Nadel begann abzuweichen, so bald die Spitze in einer Entfernung von 4 bis 5 Centimetern vom Knopfe sich befand; bei grösserer Annäherung stieg die Abweichung. Eine viel grössere Abweichung wurde bei Anwendung eines Multiplicators von 500 Windungen erhalten, dessen Draht doppelt mit Seide übersponnen, und bei welchem jede Reihe der obern Win-

dungen von den darunter liegenden durch Wachstaffet getrennt war; es reichte dann schon eine einzige Leidner Flasche von 1 Quadratfuß Oberfläche hin. Auch als die beiden Enden des Multiplicators an dem positiven und negativen Conductor einer Elektrisirmaschine befestigt wurden, wich die Nadel ab, sobald man zu drehen anfieng, und erlangte eine constante Abweichung von 35° bis 36° , die durch Veränderung in der Geschwindigkeit des Drehens der Maschine beliebig vermehrt oder vermindert werden konnte.

Diese Angaben Colladon's sind durch Faraday vollkommen bestätigt worden. Letzterer fand, dass unvollkommene Leiter, wie Wasser, Salzlösungen u. s. f., weit geeigneter zur Darlegung dieser Erscheinungen sind, als andere Arten der Entladung, z. B. durch Spitzen und Knöpfe, insofern die erstere Entladungsart den Schlag einer kräftigen elektrischen Batterie in einen schwachen Funken oder vielmehr continuirlichen Strom verwandelt, und man dabei wenig oder gar keine Gefahr läuft, den Magnetismus der Nadel zu stören.

Die Existenz einer, wenn auch noch so schwachen, Strömung, wie sie die gemeine El. hervorruft, vollendet den Beweis, dass die gemeine El. völlig identisch ist mit der galvanischen, und dass man daher kein besonderes galvanisches, von dem elektrischen verschiedenes, Agens anzunehmen habe, wie man in frühern Zeiten zum Theil geglaubt hatte. Zugleich deutet diese Thatsache nebst andern Erfahrungen darauf hin, dass die Verschiedenheit in den Wirkungen der gemeinen und der galvanischen El. blos in der *Verschiedenheit der Erregungsart* der El. begründet sey. Diese Verschiedenheit scheint darinn zu bestehen, dass die *galvanische El.*, vermöge ihrer *eigenthümlichen Erregungsart durch Berührung heterogener Metalle, augenblicklich wieder erzeugt wird, so wie sie abgeleitet wird, während selbst eine starke Reibungselektricität nie so conti-*

mirlich, sondern in kleinen auf einander folgenden Absätzen, gleichsam stossweise, entwickelt wird. Die galvanische Elektrizität ist daher im Allgemeinen durch die *grosse Menge* (bei geringer Spannung), die gemeine Elektrizität durch die *grosse Spannung* (bei geringer Menge) der entwickelten El. wirksam.

Die Wirkungen der zambonischen Säulen sind vorzüglich geeignet, über diesen Gegenstand Licht zu verbreiten; diese Wirkungen stehen gewissermassen zwischen den Wirkungen einer voltaschen Säule und den Wirkungen, welche die Reibungselektrizität gewöhnlich hervorbringt, in der Mitte.

In diesen Säulen wird die El. auf dieselbe Weise, wie in der voltaschen, nemlich durch Berührung heterogener Körper erregt; aber die an den Polen einer zambonischen Säule abgeleitete El. wird, wegen der schlechten Leitung in der Säule, nur langsam wieder ersetzt; daher wird auch, zumal wenn die Scheiben nicht bedeutend gross sind, eine geraume Zeit erfordert, um eine Leidner Flasche bis auf das Maximum zu laden, gerade wie es hierzu mehrerer Umdrehungen einer Elektrisirmaschine bedarf, während bei der voltaschen Säule Nichts von einem solchen Unterschiede in der Zeit der Ladung je nach der Grösse der angewandten Plattenpaare bemerkt wird; daher sind auch solche trockene Säulen, ungeachtet der verhältnissmässig bedeutenden Spannung der El. ihrer Pole (da gewöhnlich die Anzahl ihrer Plattenpaare sehr gross ist), so wenig geeignet, die Erscheinungen der Strömung und chemische Wirkungen hervorzubringen.

Ueber den Streit, ob die Strömung in der geschlossenen Kette von der chemischen Einwirkung der feuchten Leiter auf die Metalle, oder von der durch die Berührung erregten El. abhängig sey.

Die oben (S. 55. 56.) angeführten Erfahrungen, aus welchen sich ergibt, dass geschlossene Ketten blos dann wirksam sind, wenn sie mit Flüssigkeiten geschichtet werden, welche eine chemische Einwirkung auf die Metalle äussern, und dass die Wirksamkeit solcher Ketten im Allgemeinen um so grösser ist, je stärker die Flüssigkeiten auf die Metalle chemisch einwirken; dass Flüssigkeiten, die gar keine chemische Wirkung auf die Metalle ausüben, wie Alkohol, Oele, die Strömung unterbrechen; dass mit Einem Worte die chemische Wirkung jedenfalls eine der wesentlichsten Bedingungen der galvanischen Wirksamkeit ist, mussten auf die Vermuthung führen, dass die Erregung der *strömenden* Elektrizität in der durch eine Flüssigkeit geschlossenen Kette, der chemischen Einwirkung der Flüssigkeit auf die Erregerplatten heizumessen seyn möchte. Die Theorie, welche dieses annimmt, nennt man die *chemische Theorie* des Galvanismus, im Gegensatz gegen die *Contacts-Theorie*, welche die Ursache der Strömung in die durch Berührung heterogener Metalle erregte Elektrizität setzt.

In neuern Zeiten ist man sogar so weit gegangen, auch die nicht-strömende El., d. h. die in Spannung befindliche *Contacts-Elektrizität*, welche sich bei dem voltaschen Fundamentalversuch am Condensator zu erkennen gibt, von der oxydirenden Einwirkung von Luft oder Feuchtigkeit auf die Metalle abzuleiten. De la Rive namentlich suchte durch Versuche darzuthun, dass die Metalle durch ihre gegenseitige Berührung nur dann El. zu erregen vermögen, wenn sie durch Luft oder Feuchtigkeit oxydirt werden. Diese in mehrfacher Beziehung höchst unwahrscheinliche An-

sicht ist durch Becquerel und Pfaff widerlegt worden, welcher letztere namentlich fand, dass der voltasche Fundamentalversuch in trocknen, nicht oxydirenden Gasarten ebenso gut, wie in gewöhnlicher Luft gelingt. Ausserdem wird diese Ansicht auch durch den oben (S. 20.) angeführten Versuch von Fechner widerlegt.

Ich werde daher den Streit, die chemische und die Contactstheorie betreffend, hier nur insoweit wieder aufnehmen, als er sich auf die *strömende El.* bezieht, wobei ich grösstentheils blos auf bereits Gesagtes zu verweisen habe.

Die S. 767. ff. erwähnten Thatsachen sprechen auf den ersten Anblick so laut zu Gunsten der chemischen Theorie, dass man sich nicht wundern darf, wenn Viele ihr vor der Contactstheorie unbedingt den Vorzug einräumen.

Man muss jedoch hiebei in Erwägung ziehen, dass wenn die Wirksamkeit einer Kette bei Anwendung einer stärker chemisch einwirkenden Flüssigkeit verstärkt wird, dieses *nicht nothwendig* von einer Verstärkung der elektromotorischen Kraft, sondern eben so gut von einer Verminderung des Leitungswiderstandes herrühren kann, da die Kraft einer Kette um so grösser ist, je grösser die elektromotorische Kraft und je geringer der Leitungswiderstand ist.

Dass in der That die stärker chemisch einwirkende Flüssigkeit nur dadurch wirksamer ist, dass sie einen geringeren Leitungswiderstand darbietet, wird

1) Durch den oben S. 75 und 76. angeführten, sehr sinnreichen Versuch von Fechner erwiesen, bei welchem die durch die stärker chemisch wirkende Flüssigkeit bedingte Verminderung des Leitungswiderstandes auch denjenigen Elektromotorpaaren zu gut kommt, welche mit blossem Wasser in Berührung sind, und wo es sich dann zeigt, dass das Uebergewicht gerade auf Seite dieser letzteren fällt, indem die elektromotorische Kraft der mit der stärker wirkenden Flüssigkeit in Berührung befindlichen Paare durch

die dabei erfolgende Veränderung ihrer Oberfläche vielmehr vermindert wird.

2) Ein ganz einfacher Versuch von Marianini, der in der Hauptsache mit dem so eben angeführten übereinkommt und zu demselben Resultat führt, ist folgender: Eine Zinkplatte wird mit einer Platinplatte durch den Multiplicator verbunden. Taucht man nun gleichzeitig die Zinkplatte in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure, und die Platinplatte in ein anderes Gefäss mit destillirtem Wasser, und verbindet beide Gefässe durch eine mit destillirtem Wasser gefüllte Heberöhre, so wird die Magnetnadel um eine gewisse Anzahl Grade abgelenkt werden. Kehrt man jetzt den Versuch um, indem man, nach guter Abtrocknung der Platten, die Zinkplatte in das Wasser, die Platinplatte in die verdünnte Säure taucht, so wird dennoch eine gleich starke Ablenkung der Nadel erfolgen, da doch nach der chemischen Theorie in dem erstern Fall eine viel stärkere Ablenkung erfolgen sollte als in dem letztern, weil in dem ersteren eine sehr bedeutende, in dem letzteren fast gar keine chemische Einwirkung statt findet. Die Ursache, warum in beiden Fällen eine gleich starke Ablenkung erfolgt, ist offenbar die, weil der Strom in beiden Fällen den gleichen Widerstand in der Flüssigkeit erleidet.

3) Noch bestimmter wird die chemische Theorie durch messende Versuche von Fechner widerlegt, bei welchen die Veränderungen der elektromotorischen Kraft und des Leitungswiderstandes, welche bei Aenderung der erregenden Oberfläche und der Schliessungsflüssigkeit eintreten können, besonders untersucht wurden, und welche beweisen, dass die elektromotorische Kraft in gar keiner wesentlichen Abhängigkeit von der Stärke oder Beschaffenheit der Leitungsflüssigkeit, oder von der Grösse der erregenden Oberfläche steht, dass mithin die Aenderung der Kraft, welche Ketten, aus denselben Platten geschlossen, mit verschiedenen Flüssigkeiten

zeigen, meistens nur auf Rechnung des dadurch veränderten Leitungswiderstandes zu schreiben ist. So fand er z. B. bei einem Plattenpaare aus Zink—Zinn die elektromotorische Kraft merklich gleich für Leitungsflüssigkeiten, deren Gehalt an Salzsäure von $\frac{1}{83}$ bis $\frac{1}{3412}$ Volumen variierte, wodurch die Kraft der Kette selbst von 38.5 auf 5.44 abgeändert wurde.

4) Eine polirte Zinkplatte wird nach *Beccuere* durch Berührung mit einer salpetersauren Zinkauflösung stets negativ elektrisch, wenn man in die Lösung einen Tropfen Salpetersäure oder Schwefelsäure giesst; dagegen wird Eisen in Berührung mit einer schwefelsauren Eisenlösung positiv elektrisch, wenn man in die Lösung einen Tropfen Schwefelsäure giesst. — Füllt man nun ein Glas mit einer Auflösung von schwefelsaurem Zink, ein anderes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisen, bringt in ersteres einen Tropfen Salpetersäure, in letzteres einen Tropfen Schwefelsäure, und taucht in das erste eine Zinkplatte, in das zweite eine Eisenplatte, die man durch den *Multiplicator* verbindet, während die Gefässe durch einen mit destillirtem Wasser genetzten Docht in Verbindung gesetzt werden, so geht nach *Marianini* der Strom vom Eisen zum Zink, d. h. das Zink verhält sich positiv gegen Eisen, während nach obiger Erfahrung die umgekehrte Richtung statt finden sollte, wenn nemlich, wie die chemische Theorie voraussetzt, bloß die Wirkung der Flüssigkeit auf die Metalle, nicht deren *Contactswirkung* in Betracht käme. — Bei verschiedenen Abänderungen im Verhältniss der aufgelösten Salze oder der zugesetzten Säure erhält man immer das gleiche Resultat.

5) Auch die Thatsache, dass, man mag Wasser, oder eine verdünnte Säure oder eine Salzlösung als flüssigen Leiter anwenden, die Wirkung der Kette im *ersten Augenblick* der Schliessung immer die allerstärkste ist, spricht gegen die

chemische Theorie, denn nach dieser sollte man erwarten, dass das Maximum der Wirkung erst später eintreten werde, wenn nemlich die Flüssigkeit Zeit gehabt hat, ihren Angriff auf das Metall in der gehörigen Stärke zu äussern.

Wenn jedoch auf der einen Seite die angeführten That- sachen als Beweise gegen die Richtigkeit der chemischen Theorie des Galvanismus betrachtet werden dürfen, so sind sie jedoch auf der andern Seite nichts weniger als geeignet, einen überzeugenden Beweis für die Richtigkeit der Con- tactstheorie zu gewähren. Ich begnüge mich hier die Schwie- rigkeiten anzudeuten, welche sich der Contactstheorie ent- gegenstellen, um später auf diesen Gegenstand noch einmal zurückzukommen.

1) Wenn gewisse Flüssigkeiten blos dadurch die Stärke des Stroms vermehren, dass sie denselben besser leiten, so sieht man zunächst nicht ein, warum eine Flüssigkeit bei einer Combination von zwei Metallen sehr wirksam, bei einer Combination von zwei andern Metallen dagegen unwirk- sam oder nur sehr wenig wirksam seyn kann, warum z. B. Salpetersäure zwischen Zink und Platin sehr wirksam, zwi- schen Gold und Platin dagegen unwirksam oder doch sehr wenig wirksam ist; man sieht nicht ein, warum die chemi- sche Wirksamkeit jedenfalls eine der wesentlichen Bedin- gungen des Leitungsvermögens in den Flüssigkeiten ist.

2) Wir wissen mit Bestimmtheit (vergl. S. 876.), dass auch bei der Berührung flüssiger Körper mit Metallen El. erregt wird. Diesemnach sollten die Flüssigkeiten mit den Metallen unter dem allgemeinen Gesetz der galvanischen Spannungsreihe begriffen seyn. So wie nun (vergl. S. 714.) blos ein beharrlicher Zustand des Gleichgewichts, aber kei- ne continuirliche Strömung eintritt, wenn eine Combination zweier Metalle durch ein drittes geschlossen wird, so sollte dasselbe auch bei Schliessung jener Combination durch eine Flüssigkeit der Fall seyn.

Fechner macht über diesen Streit der chemischen und der Contactstheorie die Bemerkung, dass er im Grunde keinen andern Sinn habe, als den, ob die elektrischen Erscheinungen die einfacheren seyen, aus denen man die chemischen als zusammengesetzte ableiten könne, oder umgekehrt. Bis jetzt sey es nicht geglückt, von den Erscheinungen der Chemie aus alle Erscheinungen der Electricität zu erklären, während es dagegen sehr wohl möglich sey, von den Gesetzen der einfachen elektrischen Anziehungen und Abstossungen aus die Erscheinungen der Chemie zu erklären, oder eine Erklärbarkeit derselben vor auszusehen. Dass mehrere Erscheinungen der galvanischen El., namentlich alle Strömungswirkungen, mit Erscheinungen, die wir chemische nennen, wesentlich zusammenhängen, sey keineswegs ein Grund, letztere für die einfachen Grundbedingungen von jenen anzusehen. Wenn man nun versuche, die chemischen Erscheinungen von den elektrischen abzuleiten, so sey solchen Vorstellungen, die durch Thatsachen nicht unmittelbar bewährt werden können, kein anderer Werth beizulegen, als insofern sie zu einer, mit der Erfahrung übereinstimmenden, Verknüpfung der Thatsachen dienen können, und keine andere Gültigkeit, als die relative, die ihre Uebereinstimmung mit dem jetzigen Standpunkt der Wissenschaft mit sich bringt; denn es sey sehr wohl möglich, dass man, anstatt die Kräfte der Chemie auf die der El., oder, wie Einige gethan haben, umgekehrt, zurückzuführen, später die Erscheinungen beider Gebiete einmal aus viel allgemeineren Kräften ableiten werde.
