

Parrot's Versuche haben vor denen Pfaff's den Vorzug, daß bei ihnen die Berührungsfläche zwischen Anker und Magnet immer gleich groß war, und daß die Zufälligkeiten vermieden waren, welche bei der Combination *zweier* Stangen unausbleiblich sind; auch kommt Parrot zu dem Schlusse: »daß man bei Elektromagneten von großen Dimensionen eine bedeutende Ersparnis an Metallmasse wird haben können, dadurch, daß man sie hohl macht, indem eine Reduction auf die halbe Masse nur einen Verlust von $\frac{1}{16}$ in der Tragkraft erzeugt, bei einer Reduction auf $\frac{1}{4}$ der Masse nicht volle $\frac{1}{16}$ an Tragkraft verloren gehen, so daß die Masse Eisen, welche einen massiven Magneten darstellt, auf vier hohle Cylinder verwandelt, einen drei Mal größeren Effect geben muß etc.«

IV. *Ueber die Frage, ob es wirksame galvanische Ketten ohne primitive chemische Action gebe, und über die Bildung der Eisensäure auf galvanischem Wege;*

von J. C. Poggendorff.

(Aus einer am 8. Nov. in der Academie gehaltenen Vorlesung, mit späteren Zusätzen.)

Unter den verschiedenen Einwürfen, welche man gegen die sogenannte chemische Theorie des Galvanismus erhoben hat, ist unstreitig der wichtigste der, *daß die elektromotorische Kraft einer Volta'schen Kette, oder anders gesagt, die, bei Gleichheit des Widerstands, von einer solchen Kette in bestimmter Zeit entwickelte Elektrizitätsmenge, im Allgemeinen niemals der vor dem Schluss der Kette stattfindenden chemischen Action proportional geht, weder deren Intensität, noch deren Quantität.* Man mag schwache oder starke Säure an-

wenden, kleine oder große Metallflächen in dieselbe eintauchen, so zeigt sich doch bei genauerer Untersuchung, daß der Act der Auflösung des positiven Metalls, der aus diesem rein chemischen Angriff hervorgeht, keinen oder einen sehr untergeordneten Einfluß auf die elektromotorische Kraft ausübt.

Aus dieser unbestreitbaren und ganz allgemeinen Thatsache haben die Anhänger der Contacttheorie den einfachen Schluß gezogen, daß die chemische Action, als solche, nicht die erste Ursache der Erregung Volta'scher Ströme seyn könne. Darauf ist von den Gegnern dieser Theorie, welche sich hier nur durch sehr willkürliche Hypothesen zu helfen wissen (z. B. Annahme einer theilweis unmittelbaren Wiedervereinigung der getrennten Elektricitäten, oder Unterscheidung zweierlei chemischen Actionen, von denen bloß eine stromerregend wirke), erwiedert worden, daß, wenngleich im Allgemeinen eine Proportionalität zwischen der primitiven chemischen Action und der elektromotorischen Kraft nicht vorhanden sey, dennoch auch *kein Strom erregt werde, wo diese Action fehlt*.

De la Rive und Faraday haben dies als allgemeinen Satz hingestellt, und namentlich der Letztere sagt noch in seiner neuesten Abhandlung, er habe ängstlich nach einem Fall vom Gegentheil gesucht, aber keinen finden können.

So allgemein aufgestellt, kann aber diese Behauptung wohl nicht als Ausdruck der Erfahrung angesehen werden. Gewiß unterliegt es keinem Zweifel, daß amalgamirtes Zink, frisch bereitet, in der Lösung eines neutralen Salzes, wie Kochsalz, Glaubersalz, Salpeter u. s. w., besonders wenn sie vorher luftfrei gemacht worden, keine chemische Einwirkung erleidet, und doch entsteht, bei Verbindung mit einem anderen Metall, augenblicklich ein kräftiger Strom, der an elektromotorischer Kraft sogar stärker ist, als der von nichtamalgamirtem Zink, das brausend in Säuren aufgelöst wird. Selbst das nichtamalga-

mirte Zink zeigt, wenn man ihm eine frisch abgefeilte Oberfläche giebt, in solchen neutralen und luftleeren Salzlösungen so wenig Neigung zur Oxydation, daß es noch nach Tagen seinen vollen Metallglanz besitzt. Vom Kadmium, Eisen u. s. w. gilt dasselbe; und dennoch stellt sich auch in diesen Fällen, bei Verbindung mit einem negativeren Metall, sogleich ein lebhafter Strom ein.

Andererseits ist aber nicht zu läugnen, daß es Fälle giebt, wo Mangel an Angriff der Flüssigkeit auf die Metalle der Kette mit gänzlicher oder fast gänzlicher Abwesenheit eines Stroms zusammenfällt. Ein solcher Fall ist z. B. der, wo *Eisen* und *Platin* in *Aetzkalklauge* verknüpft werden; der Strom ist zwar nicht völlig Null (selbst nach Faraday's eigener Erfahrung), aber doch ungemein schwach. Auf diesen Fall haben daher De la Rive und Faraday besonderes Gewicht gelegt, und namentlich ist der letzte Physiker noch neuerlich bemüht gewesen, Beispiele ähnlicher Art in gröfserer Zahl zu sammeln ¹⁾.

Beide Physiker betrachten derlei Fälle als unübersteigliche Hindernisse für die Contacttheorie, indem sie voraussetzen, diese verlange, daß irgend zwei Metalle, die in der Spannungsreihe weit auseinanderstehen, auch in jeglicher Flüssigkeit eine diesem Abstände entsprechende Stromstärke (oder vielmehr elektromotorische Kraft) entwickeln müssen. Solch eine Einflußlosigkeit der Flüssigkeit ist aber in neuerer Zeit von den einsichtsvolleren Anhängern der Contacttheorie niemals behauptet worden; im Gegentheil nehmen diese, gestützt auf Thatsachen, noch Einwirkungen der Flüssigkeiten an, welche die Widersacher dieser Theorie aufser Acht lassen, und die, im gewöhnlichen Sinne, nicht den chemischen Actionen beizuzählen sind, da sie nachweisbar nicht vom Act einer Vereinigung oder Trennung der Körpertheilchen begleitet werden. Wir erinnern nur an die

1) Ann. Bd. LII S. 163 und 547.

von Fechner sowohl galvanometrisch als elektroskopisch nachgewiesenen Veränderungen des Platins in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ¹).

Durch solche Veränderungen der Metalle lassen sich ungezwungen alle die Fälle erklären, wo, bei mangelnder chemischer Action, auch der Strom ausbleibt; ja es ist mehr als wahrscheinlich, wie Fechner meint, daß der directe chemische Angriff der Flüssigkeit auf das *positive* Metall der Kette nur in sofern den Strom nicht erregt, sondern gestattet, als er durch Weglösen, d. h. stetes Erneuen, der metallischen Oberfläche jene räthselhaften Veränderungen, welche das Auftreten des Stromes unterdrücken, hindert oder vernichtet, gleichwie in der gewöhnlichen Zink-Eisen-Kette der Angriff der Säure (Schwefelsäure) auf das *negative* Metall, d. h. das Eisen, verhütet, daß an diesem die sogenannte Polarisation sich so stark wie am Kupfer ausbilden kann, und somit (wenigstens im Verein mit der ebenfalls dadurch herbeigeführten Schwächung des Uebergangswiderstandes) zur Ursache wird, daß der Strom dieser Kette unter den gewöhnlichen Umständen den einer aus Zink und Kupfer mit derselben Säure gebildeten bedeutend übertrifft ²).

Der Anhänger der Contacttheorie braucht also den Einfluß der chemischen Action auf das Erscheinen des Stromes nicht zu läugnen, aber er wird ihr immer nur einen secundären Antheil daran zugestehen; er wird das

1) Ann. Bd. XXXXVII S. 21.

2) Auf ähnliche Weise erklärt De la Rive die größere Stromstärke der Zink-Eisen-Kette (*Biblioth. univers, N. S. T. XXVI p. 196*). Wenn inderß der Act der Auflösung eines Metalls eine so maasslose Quelle von Elektricität wäre, wie dieser Physiker anderweitig annimmt, so müßte doch, sollte man meinen, das Eisen einen schwächeren Strom geben als das Kupfer, da dieses von der Schwefelsäure nicht angegriffen wird, also, im Sinne der chemischen Theorie gesprochen, der am Zink entwickelten Elektricität nicht entgegenwirkt.

Ausbleiben des Stromes in Fällen der bezeichneten Art *nicht der Wirkungslosigkeit*, sondern einer *eigenthümlichen hemmenden Wirkung* der Flüssigkeit zuschreiben.

Jene Veränderungen von noch unbekannter Art, welche in Aetzkalilauge die elektrische Differenz zwischen Eisen und Platin so gut wie völlig aufheben, sind zum Theil schon von Fechner nachgewiesen ¹⁾).

Einen fernerer Beweis für das Daseyn derselben sehe ich in dem Umstand, daß, wenn man durch eine solche Kette den Strom einer andern Kette, z. B. einer Grove'schen, leitet, und zwar so, daß der Sauerstoff des zersetzten Wassers zum Eisen geführt wird, dieser sich (abgerechnet in dem weiterhin beschriebenen eigenthümlichen Fall) nicht mit dem Eisen verbindet, sondern gasförmig an demselben entweicht.

Dasselbe ist der Fall bei einer aus Eisen, Silber und starker Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gebildeten Kette, einer Kette, die gleichfalls keine primitive chemische Action und keinen Strom darbietet. Auch hier bewirkt ein durchgeleiteter elektrischer Strom keine Oxydation oder Auflösung des Eisens; vielmehr wird an diesem der Sauerstoff gasförmig entwickelt, und zugleich, wenn der Strom hinlänglich stark ist, Silberhyperoxyd ausgeschieden ²⁾); während eine Silberplatte, statt dieses Eisens genommen, unter denselben Umständen sich oxydirt und auflöst. Das sonst so leicht oxydirbare Eisen ist es hier also weniger als das Silber; es befindet sich demnach

1) Ann. Bd. XXXXVIII S. 267.

2) Die Ausscheidung dieses Hyperoxydes am Eisen würde sehr anomal seyn, wenn sie eine primäre wäre. Vielleicht ist sie indeß nur eine secundäre, und geschieht so, daß das Eisen durch den elektrischen Strom aus den passiven Zustand in den activen versetzt wird, als activ durch rein chemische Wirkung etwas Silber auf sich fällt, welches sich nun gleich, unter Einwirkung des Stromes, zu Hyperoxyd oxydirt. Doch ist das Dickerwerden dieser Oxydschicht hienach nicht wohl einzusehen.

in einem der Zustände, die man neuerdings mit dem Namen *passiv* belegt hat ¹).

Obgleich nach diesen Erfahrungen die Wirkungslosigkeit einer Kette aus Eisen, Platin und Aetzlauge nicht mehr auffallend sein kann, so schien es mir doch möglich, daß die eigenthümliche Wirkung des Aetzkalis, welcher nach der Contacttheorie die Abwesenheit, oder richtiger, die große Schwäche des Stromes zugeschrieben werden muß ²), mehr das Platin, als das Eisen treffe, mithin ein kräftigerer Strom entstehen werde, wenn man diese Wirkung vom Platin abhalte.

Demgemäß füllte ich ein poröses Thongefäß mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. und stellte es in Kalilauge (1 Gwth. Kali mit 4 Gwth. Wasser), tauchte darauf das Platin in die Säure und das Eisen in das Alkali. Als ich nun die Metalle mit der Sinusbusssole ver-

1) Der Mangel eines chemischen Angriffs der Flüssigkeit auf ein Metall bedingt übrigens bei diesem nicht immer einen solchen passiven Zustand. So z. B. ist *Kupfer* mit recht blanker Oberfläche unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. Bildet man nun, mit Hülfe eines porösen Thongefäßes, eine Kette aus *Kupfer*, in Schwefelsäure, und *Platin*, in Salpetersäure, so erhält man einen sehr starken Strom, dessen Kraft, zufolge einiger von mir gemachten Messungen, je nach dem Concentrationsgrade der Säuren, von 10,22 bis 12,51 gehen kann (während die einer analogen Grove'schen Kette von 23,99 bis 28,76 geht). Hierbei wird der Sauerstoff des zersetzten Wassers zum Kupfer geführt, aber er entweicht, trotz das Metall in der Säure unlöslich ist, nicht gasförmig an demselben, sondern verbindet sich mit ihm, oxydirt es. Sonderbarerweise wird hierbei weit mehr Oxyd gebildet, als die Säure während der Zeit auflösen kann. Die Säure färbt sich daher nur schwach blau, während das Metall sich mit einer Oxydschicht bekleidet, die, wenn sie eine gewisse Dicke erreicht hat, sich in Schuppen ablöst, um einer neuen Schicht Platz zu machen. So häuft sich dann mit der Zeit unter der Platte, am Boden des Gefäßes, eine ganz beträchtliche Menge Kupferoxyds an.

2) In der That erhält man mit Platin und Eisen in Aetzkallilauge immer einen Strom, besonders wenn das Platin zuvor ausgeglüht worden; nur ist er sehr schwach, und verliert selbst diese geringe Stärke schon nach kurzer Zeit.

band, erhielt ich einen Strom, der mindestens 50 Mal stärker war, als im Fall die beiden Metalle in der Kalilauge standen, und doch erlitt das Eisen, so wenig wie im früheren Fall, einen chemischen Angriff von der Flüssigkeit.

Die Gegner der Contacttheorie pflegen dergleichen Fälle von Stromerregung durch eine chemische Wirkung der Flüssigkeiten auf einander zu erklären. Diese Erklärung ist indess rein hypothetisch; denn wiewohl es nicht geläugnet werden kann, und noch aus den neueren Versuchen von Fechner hervorgeht ¹⁾, daß Flüssigkeiten elektromotorisch auf einander wirken, so ist doch gar nicht bewiesen, daß diese Wirkung aus dem Act der chemischen Verbindung entspringe; sie kann eben sowohl eine Folge des bloßen Contactes seyn.

Es sprechen dafür dieselben Gründe, welche schon bei der Wirkung zwischen Metallen und Flüssigkeiten angeführt wurden: die elektromotorische Kraft, welche zum Vorschein kommt, ist ganz unabhängig von der GröÙe der Berührungsfläche, d. h. von der Menge der sich vereinigenden Flüssigkeiten, und eben so wenig steht sie in einem directen Zusammenhange mit der Intensität der chemischen Verwandtschaft beider Flüssigkeiten, so weit wir diese Verwandtschafts-Intensität beurtheilen können ²⁾. Man wird gezwungen, auch hier gerade so viel der erregten Elektrizität unmittelbar wieder verschwinden zu lassen, oder so viel locale Action zu creiren, als nöthig ist, um die Erfahrung mit der Theorie in Einklang zu bringen.

Indess ist es Thatsache, daß Flüssigkeiten elektromotorisch auf einander wirken, und so kann denn auch in dem erwähnten Fall, wo *Eisen*, in *Kalilauge*, und *Platin*, in *Salpetersäure*, mit einander in Berührung stehen, ein Theil des Stroms aus dieser Quelle entspringen.

1) Ann. Bd. XXXVIII S. 1 und 225.

2) Ebendasselbst, S. 259.

Es kommt nur darauf an, zu zeigen, daß *nicht* das *Ganze*, sondern bloß ein *Theil* des Stromes diesen Ursprung haben könne.

Einen directen und recht entscheidenden Beweis davon zu geben, ist für jetzt unmöglich, da man keine Methoden besitzt, die elektromotorische Kraft, die sich in Berührung zweier Flüssigkeiten entwickelt, numerisch zu bestimmen.

Das von Fechner angewandte Verfahren kann nur dazu dienen, das Daseyn einer solchen Kraft nachzuweisen, nicht aber die Größe derselben zu messen ¹⁾.

Es werden nämlich dazu immer drei Flüssigkeiten *a*, *b*, *c* erfordert, die in der Ordnung *a*, *b*, *c*, *a* einander berühren. Der Strom, den man durch Eintauchung zweier Platinplatten in die beiden äußeren, mit *a* gefüllten Gefäße erhält, ist demnach das Resultat *dreier* elektromotorischen Kräfte, nämlich zwischen *a* und *b*, *b* und *c*, und *c* und *a*.

Daher machen es denn Fechner's Versuche auch bloß wahrscheinlich, nicht gewiß, daß Kalilauge und Salpetersäure bei gegenseitiger Berührung nur eine geringe elektromotorische Kraft entwickeln.

Ein besserer Beweis, daß bei der erwähnten *Eisen-Platin*-Kette wenigstens nicht das Ganze der Kraft aus der wechselseitigen Berührung der Flüssigkeiten entspringe, schien mir, müsse hervorgehen, wenn das *Eisen* in der Kalilauge gegen eine *zweite Platinplatte* vertauscht werde.

Eisen und *Platin* werden beide nicht direct von Kalilauge angegriffen. Wenn also in den erwähnten Fällen, der *Strom* oder, genauer genommen, die *elektromotorische Kraft*, bloß aus der gegenseitigen Berührung der Kalilauge und Salpetersäure entsteht, so scheint es, dürfe es keinen Unterschied machen, ob man Eisen oder Platin in die Lauge tauche.

Allein die Erfahrung lehrt das Gegentheil. — Bei

1) Ann. Bd. XXXXVIII S. 5.

Anwendung von *Eisen* ist der *Strom*, wie die *elektromotorische Kraft*, bedeutend *stärker* als bei Anwendung von *Platin*.

Ich habe diese merkwürdige Thatsache auf verschiedene Weise festzustellen gesucht, und halte mich vollkommen von deren Richtigkeit überzeugt.

In Betreff der Stromstärke hat der Nachweis derselben sogar nicht die mindeste Schwierigkeit, da sich schon, ohne alle genauere Messung, aus dem bloßen Anblick der Ablenkung der Magnetnadel ergibt, daß hier das Eisen ein kräftiger positives Metall als das Platin ist.

Allein bei der Bestimmung der elektromotorischen Kraft tritt ein Umstand störend ein, der schon in so vielen Fällen die Beweisführung erschwert, schon zu so manchen irrigen Folgerungen geführt hat.

Der Strom der erwähnten beiden Ketten ist nämlich, ungeachtet die negative Platte derselben in starker Salpetersäure steht, also vor der Polarisation geschützt bleibt, kein constanter, sondern ein abnehmender; und er nimmt bei der Becquerel'schen oder *Platin-Platin*-Kette bei weitem rascher ab als bei der *Eisen-Platin*-Kette.

Gewöhnlich wird die Abnahme der Stromstärke in dergleichen Fällen aus der eintretenden Vermischung beider Flüssigkeiten erklärt. Diese Erklärung mag, wenn man die Flüssigkeiten durch eine sehr dünne, leicht durchdringliche Scheidewand, z. B. thierische Blase, trennt, richtig seyn; allein, wenn man zu dieser Trennung ein poröses Thongefäß von gehöriger Beschaffenheit anwendet, ist sie bestimmt unrichtig. Als ich bei denselben Flüssigkeiten, welche mir mit zwei Platinplatten einen sehr rasch abnehmenden Strom gegeben hatten, das *Platin* in dem *Kali* schnell durch *Eisen* ersetzte, erhielt ich sogleich einen bei weitem beständigeren Strom, dessen

langsame Abnahme innerhalb einer Stunde keinen rascheren Gang erlangte.

Es ist also klar, daß bei zweckmäßiger Einrichtung des Apparats die Abnahme des Stromes dieser Ketten, wenigstens innerhalb der ersten Stunde, nicht aus der erfolgenden Vermischung der Flüssigkeiten hervorgeht, sondern einen andern Grund haben muß.

Eine genauere Untersuchung hat mich gelehrt, daß jene Abnahme eine doppelte Ursache hat, nämlich erstens, eine zum Theil bereits von Fechner nachgewiesene, eigenthümliche, im gewöhnlichen Sinn nicht chemisch zu nennende, Einwirkung, welche die Kalilauge schon für sich, also vor dem Schluß der Kette, sowohl auf das Platin wie auf das Eisen ausübt; und zweitens die sogenannte Polarisation oder die Einwirkung, welche die positive Platte aus jenen Metallen nach dem Schluß der Kette durch den Strom erfährt. Beide Wirkungen, welche vereint vielleicht noch einen fördernden Einfluß auf einander ausüben, sind beim Platin stärker als beim Eisen, und sie haben zur Folge, daß der Strom beider Ketten nicht nur unbeständig ist, sondern auch von vorn herein außerordentlich viel schwächer als er ohne diese Hemmnisse seyn würde.

Hievon habe ich mich durch eine Prüfung mittelst der früher (S. 161 dieses Bandes) beschriebenen Compensationsmethoden überzeugt, deren Resultate ich hier, schon als Beispiel der Anwendung dieser Methoden, näher mitzutheilen für gut halte.

Die compensirende Kette war eine Grove'sche, deren amalgamirte Zinkplatte in Schwefelsäure (1 Gwth. concentrirter und 9 Gwth. Wasser), und deren Platinplatte in Salpetersäure von 1,33 stand. Beide Säuren, durch ein poröses Thongefäß getrennt, waren am Tage zuvor schon zu einem ähnlichen Versuch gebraucht, da dieß hier keinen störenden Einfluß hatte. Die, 1 Zoll breiten, Platten tauchten etwa 2,5 Zoll tief in die Flüssigkeiten

und standen 0,75 Zoll auseinander, so, daß die Thonwand sich in der Mitte dieses Abstandes befand. Nachdem sie zu den Compensationen gedient hatte, ergab die Messung ihrer Stromstärke, mittelst der Sinusbussole, folgende Resultate:

Ablenkung	bei Widerstand des Schließdrahts.
49° 53'	26",27 Neusilber von $\frac{1}{8}$ " Durchm.
35° 36'	36",27

woraus:

$$\begin{array}{ll} \text{elektromot. Kraft} & k' = 24,379 \\ \text{Widerstand} & w = 5,61. \end{array}$$

Vor den Compensationen, etwa zwei Stunden früher, betrug bei 26",27 Widerstand die Ablenkung 49° 46'; also besaß der Strom dieser Kette einen sehr bedeutenden Grad von Constanz.

Die inconstante Kette hatte ihre negative (Platin-) Platte in Salpetersäure von 1,33, und ihre positive Platte (erstlich eine von Platin, dann eine von Schmiedeeisen) in Kalilösung (1 Gwth. sehr reinen Kalis und 6 Gwth. Wasser). Die in dieser Lösung stehende Platinplatte war zuvor mit Smirgel und Salpetersäure abgeseuert, dann in destillirtem Wasser abgespült und über der Weingeistlampe ausgeglüht. Die Eisenplatte war mit Sand und Salzsäure geseuert, dann in Wasser abgespült, zwischen Fließpapier getrocknet, und darauf trocken noch mit Sandpapier abgerieben.

Die Compensationen wurden in doppelter Weise nach den beiden, S. 181 und 186, beschriebenen Methoden ausgeführt. Die positive Platte der inconstanten Kette war verbunden mit der positiven Platte der constanten Kette durch einen Neusilberdraht (den Draht a in der Zeichnung S. 181) von 40,83 Zoll Länge und $\frac{1}{8}$ Lin. Durchmesser. Es war also $r' = 40,83 + w = 46,44$. Somit ergaben sich folgende Resultate:

Platin-Platin-Kette.

Zeit.	r .	a .	$r \cdot \sin a$.	$\frac{r}{r+r'} k'$.
10 ^h 50'	36,27	17° 10'	10,71	10,69
11 10	27,27	19 16	9,00	9,02.

Eisen-Platin-Kette.

11 ^h 35'	222,27	5° 19'	20,59	20,17
46	206,27	5 41	20,43	19,90
55	198,27	5 53	20,32	19,75.

Die Zahlen der beiden letzten Kolumnen sind die Werthe der elektromotorischen Kräfte der beiden inconstanten Ketten, wie sie aus der zweifachen Bestimmung hervorgehen ¹⁾. Aus diesen Zahlen erhellt:

1) Dafs die Kräfte dieser Ketten, auch abgesehen von der Wirkung, welche sie bei eintretendem Strome in Folge der sogenannten Polarisation erleiden (einer Wirkung, die allein durch die Compensationsmethoden verhütet werden kann und soll), keine constanten Gröfsen sind, sondern abnehmende, so lange die Kalilauge auf die positiven Platten einwirkt.

2) Dafs die Abnahme der Kraft bei der Platin-Platin-Kette bedeutend schneller erfolgt als bei der Eisen-Platin-Kette. Erstere sank innerhalb 20 Minuten (innerhalb welcher die Kette nicht geschlossen war) von 10,71 auf 9,00, verlor also fast 16 Proc. ihres anfänglichen Werths;

1) Zum näheren Verständniß dieser und ähnlicher Zahlen, durch welche in vorliegender Abhandlung die elektromotorischen Kräfte ausgedrückt sind, mag hier gesagt seyn, dafs wenn die Widerstände, gemessen in Zollen Neusilberdraht von $\frac{1}{8}$ Lin. Durchmesser, einen gleichen Werth wie die elektromotorischen Kräfte erhielten, die Stromstärken also = 1 würden, diese alsdann eine solche Gröfse hätten, dafs sie durch Wasserzersetzung 14,54 Kubikcentimeter Knallgas bei 0° und 0^m,76 liefern würden. Mehres hierüber in der Folge, da es sich hier im Grunde nur um die Verhältnisse der elektromotorischen Kräfte handelt.

letztere dagegen kam in derselben Zeit von 20,59 auf 20,32 herab, verlor also nur 1,3 Proc.

Diese Abnahme der Kraft in der Zwischenzeit hat mich abgehalten die Compensationen mit der letzten Genauigkeit vorzunehmen ¹⁾, und daraus hat man die Unterschiede herzuleiten, die sich zwischen den nach beiden Methoden erhaltenen Resultaten vorfinden. Dennoch sind diese Unterschiede immer gering genug, um einerseits die Zuverlässigkeit der Compensationsmethoden zu bewähren und andererseits den Hauptschluss zu rechtfertigen:

3) *Dafs die elektromotorische Kraft der Eisen-Platin-Kette wenigstens doppelt so stark ist als die der Platin-Platin-Kette, ungeachtet beide Metalle, Eisen und Platin, von der Kalilauge keinen chemischen Angriff im gewöhnlichen Sinne erfahren* ²⁾.

Die Kraft der Eisen-Platin-Kette ist nicht nur relativ, in Bezug auf die der Platin-Platin-Kette, sondern auch absolut genommen eine sehr bedeutende; denn wie man sieht, beträgt sie etwa vier Fünftel der Kraft einer sehr guten Grove'schen Kette. Sie kann sogar noch

1) Der Draht, welcher den Widerstand r gewährte, wurde für die Eisen-Platin-Kette wegen seiner grossen Länge nur in ganzen Zollen gemessen, und der Zeitpunkt abgewartet, wo für diese Länge des Drahts, bei momentaner Schliessung der inconstanten Kette, ein Gleichgewicht zwischen dieser und der constanten Kette eintrat. Dasselbe Verfahren wurde bei der Platin-Platin-Kette befolgt, nur wegen der grösseren Kürze des Drahts mit erhöhter Sorgfalt. Diefes wird erklären, weshalb bei allen Angaben des Widerstands r die Decimalen 27 vorkommen. Jener Widerstand ist nämlich zusammengesetzt aus dem (in ganzen Zollen genommenen) Draht des Widerstandsmessers und dem Draht der Sinusbussole, der, in Neusilberdraht von $\frac{1}{8}$ Lin. Durchmesser ausgedrückt, gleich 6,27 war.

2) Das Uebergewicht der Eisenkette ist noch grösser als angegeben, wenn man die positive Platinplatte nicht zuvor ausglüht. Mit einer ungeglühten Platte fand ich die Kraft der Platin-Platin-Kette nur $\approx 5,53$. Auf die negative, in Salpetersäure stehende Platinplatte hat das Glühen keinen Einfluss.

größer seyn, als sie nach obigen Messungen ist, denn diese Messungen geben nicht ihren anfänglichen Werth. In den ersten Minuten nach der Eintauchung des Eisens in die Kalilauge war nämlich die Kraft so stark, daß für den Widerstand r eine größere Drahtlänge erforderlich war, als der angewandte Widerstandsmesser ¹⁾ darbieten konnte. Es mußte daher mit der Messung gewartet werden, bis die Kraft auf eine zu messende GröÙe herabgesunken war. Das Gesagte bestätigte sich durch eine andere Reihe von Compensationen, bei welchen eine kräftigere Grove'sche Kette (deren $k' = 27,55$) angewandt wurde, und (weil nun die Drahtlänge des Widerstandsmessers zur Messung von r ausreichte) die Anfangswerthe der Kraft der Eisen-Kette beobachtet werden konnten. Sie ergaben sich successiv $= 22,61$ und $21,93$.

Diese hohe elektromotorische Kraft, welche die *Eisen-Platin-Kette* besitzt, bevor ihr Strom in Wirksamkeit tritt, besonders, wenn das Eisen erst frisch in Kalilauge gestellt ist, steht im sonderbaren Widerspruch mit derjenigen Kraft, die sie nach eingetretenem Strome, selbst kurze Zeit nach dem Schluß der Kette, zeigt. Diese beträgt nicht viel mehr als ein Viertel von jener.

Eine Messung, unternommen nach der Ohm'schen Methode, die freilich wegen der Unbeständigkeit des Stroms keine ganz genauen Resultate liefern konnte, doch aber wegen der langsamen Abnahme der Stromstärke wenigstens zu sehr angenäherten Werthen führen mußte, gab:

Ablenkung	bei Widerstand.
8° 15'	26,27
5 25	46,27

also die elektromotorische Kraft $= 5,52$.

Das Eisen stand hierbei in einer Lösung von 1 Th.

1) Annal. Bd. LII S. 511.

Kali in 6 Th. Wasser, wie zuvor. Eine frühere Messung, bei welcher diese Lösung 1 Th. Kali auf 4 Th. Wasser enthielt, die Stromstärke vielleicht sich auch auf einer anderen Stufe befand, gab für die elektromotorische Kraft die Zahl $\approx 6,87$.

Beide Werthe bleiben, wie man sieht, weit unter dem, welchen man findet, wenn die Polarisation ausgeschlossen wird, und sie zeigen daher auf eine lehrreiche Weise, wie wenig man, bei einer inconstanten Kette, aus der gemessenen Stromstärke oder der während des Stroms bestimmten elektromotorischen Kraft auf die ursprüngliche Kraft und deren Quelle einen sicheren Schluss zu ziehen vermag.

Dieselbe Erscheinung zeigt übrigens auch die *Platin-Platin-Kette*. Auch bei ihr ist die elektromotorische Kraft nach eingetretenem Strom ungleich schwächer als vor Eintritt desselben. Die durch die Polarisation geschwächte Kraft ist zwar im Verhältniß zu der ursprünglichen etwas größer als bei der Eisen-Platin-Kette; allein dennoch beträgt sie kaum die Hälfte von der geschwächten Kraft der letzteren Kette, so daß das Verhältniß der elektromotorischen Kräfte beider Ketten, vor oder nach Eintritt des Stroms, in der Hauptsache dasselbe bleibt.

Immer entwickelt das Eisen eine beinahe doppelt so große elektromotorische Kraft als das Platin, ungeachtet weder das eine noch das andere dieser Metalle eine eigentlich chemische Einwirkung abseits der Kalilauge erfährt. — Gewiß wird diese Erscheinung ein schwer zu lösendes Räthsel bleiben für eine Theorie, welche die Verschiedenartigkeit der physikalischen Natur der Metalle ganz außer Acht läßt, für welche alle Metalle gleich sind, und gleich seyn müssen, sobald sie nur von der Flüssigkeit keinen oder einen gleichen chemischen Angriff erfahren.

Die eben mitgetheilten Resultate zeigen gewiß zur Genüge, daß, bei den mit Kalilösung und Salpetersäure (so wie überhaupt mit zwei, gegen die eingetauchten Metalle chemisch indifferenten Flüssigkeiten) construirten Ketten, nur ein Theil, und zwar der kleinere Theil der erregten Elektricität aus der gegenseitigen Einwirkung dieser Flüssigkeiten herzuleiten ist. Denn angenommen, die Kraft der *Platin-Platin-Kette* entspränge ganz aus dieser Quelle, so würde doch das, um was diese Kraft von der der *Eisen-Platin-Kette* übertroffen wird, nicht auf diese Ursache zurückzuführen seyn; allein selbst bei der ersteren Kette kann die Kraft nur zum Theil aus jener Quelle stammen (dafür sprechen schon die allmäligen Veränderungen der Kraft, die, wie gezeigt, nicht aus der langsamen Vermischung der Flüssigkeiten erfolgen), und sogar von diesem Theil ist es nicht erwiesen, daß er seine Entstehung dem Act der chemischen Verbindung der Flüssigkeiten verdanke. Mit hin wird man immer, selbst wenn man der chemischen Action einen directen Antheil an der Erregung Volta'scher Ströme zugestehen will, noch, neben dieser, eine von ihr unabhängige Ursache dieser Ströme zulassen müssen, die, mindestens in vielen Fällen, eben so mächtig ist als die chemische Action!

Die obigen Thatsachen geben übrigens von dem eingangs dieser Abhandlung erwähnten Satz, daß die elektromotorische Kraft einer Volta'schen Kraft dem primitiven chemischen Angriff der Flüssigkeit auf das positive Metall nicht proportional gehe, neue Bestätigungen, besonders wenn man sie mit einigen anderen von mir gemachten Betrachtungen vergleicht.

Messungen der elektromotorischen Kräfte von Ketten aus *Zink-Platin* oder *Eisen-Platin* mit zwei Säuren in verschiedenen Concentrationsgraden, nach der Ohm'schen Methode unternommen, da diese Ketten sehr constante Ströme liefern, gaben mir folgende Resultate:

Schwe-

S ä u r e n. (VV bedeutet die Gewichtsmenge Wasser, mit der 1 Gwth. concentrirter Schwefelsäure verdünnt war.)	Elektromoto- rische Kraft.	
	Zink- Platin.	Eisen- Platin.
Schwefelsäure + 4 W. u. rauchende Salpeters.	28,76	19,21
Schwefelsäure + 4 W. u. Salpeters. von 1,33	26,61	18,29
- - + 12 W. - - - 1,33	25,44	17,57
- - + 4 W. - - - 1,19	24,73	17,01
- - + 12 W. - - - 1,19	23,99	16,84

Vergleicht man nun mit den Zahlen der letzten Spalte die Resultate, welche für die Kette aus *Eisen*, in *Kalilauge*, und *Platin*, in *Salpetersäure*, erhalten wurden, so sieht man, daß die elektromotorische Kraft dieser letzteren Kette größer war, als die jeder der Ketten, bei welchen das Eisen in Schwefelsäure stand, also eine chemische Auflösung erfuhr.

Wohl gemerkt gilt das nur von der Kraft der Kalikette, bevor man ihrem Strom freien Lauf läßt; nachher ist sie, wie angeführt, wegen der eintretenden Polarisation, die durch den Mangel eines Angriffs von Seiten des Alkali auf das Eisen veranlaßt oder begünstigt wird, bei weitem geringer als bei denjenigen Ketten, wo Säure auf das Eisen auflösend wirkt.

Anders verhält es sich mit der analogen Zink-Kette. Eine Kette aus amalg. *Zink*, in *Kalilauge* (1 Th. Kali und 4 Th. Wasser), und *Platin*, in *Salpetersäure* von 1,33, besitzt eine Kraft = 34,9, also eine Kraft, die fast ein *Viertel stärker ist als die der stärksten, bisher dargestellten Kette*, d. h. der mit rother rauchender Salpetersäure construirten Grove'schen. Diese Kraft zeigt sie nach eingetretenem Strome, und zwar mit großer Constanz, so daß diese Kette sogar in practischer Hinsicht Beachtung finden könnte (zumal man das Zink nicht gerade zu amalgamiren braucht), wenn nicht andererseits die Kalilauge zu kostbar wäre, und die Thongefäße durch den in ihren Poren sich bildenden und krystallisirenden

Salpeter zu schnell zertrümmert würden. Und doch wird das Zink von der Kalilauge bei weitem weniger angegriffen als von der Schwefelsäure!

Zum Schluß dieses Abschnitts noch eine Bemerkung. Ich habe mehrmals gesagt, daß wir durch keine Thatsachen berechtigt sind, die Wirksamkeit der Ketten, welche aus *Kalilösung*, *Salpetersäure* und einem oder zwei von diesen Flüssigkeiten nicht aufgelöst werdenden Metallen gebildet sind, von dem Act der Verbindung des Alkalis mit der Säure abzuleiten. Einen, wie ich glaube, sprechenden Beweis für diese Behauptung liefern ähnliche Ketten, in denen die Salpetersäure durch *Schwefelsäure* ersetzt ist. Die Schwefelsäure hat, nach allgemeiner Annahme, eine größere Verwandtschaft zum Kali als die Salpetersäure. Wenn also der Act der chemischen Verbindung zwischen Kali und Säure die Ursache des Stromes wäre, so müßte, sollte man meinen, die mit Schwefelsäure construirte Kette eine größere elektromotorische Kraft entwickeln als die mit Salpetersäure.

Das ist aber keineswegs der Fall. Davon habe ich mich durch directe Messung der elektromotorischen Kräfte nach der Compensationsmethode aufs Bestimmteste überzeugt, und zwar sowohl für die Combination *Platin-Platin*, als für die *Eisen-Platin*. Beide Platinplatten waren zuvor gereinigt und ausgeglüht. Die Kalilösung, in welche folgwiese eine der Platinplatten und die Eisenplatte gestellt wurde, enthielt ein Siebentel ihres Gewichts Kali, wie vorhin; die Schwefelsäure ein Fünftel ihres Gewichts concentrirter Säure. Beide waren durch ein Thongefäß getrennt. Die compensirende Kette war wiederum eine Grove'sche. Somit ergaben sich folgende Resultate;

Platin - Platin.

$$r=30,27 \ ; \ \alpha=14^{\circ} \ 43' \ ; \ r.\sin \alpha=7,690.$$

Eisen-Platin.

$$r=170,27 ; \alpha=5^{\circ} 56' ; r.\sin \alpha=17,601$$

$$r=90,27 ; \alpha=9^{\circ} 1 ; r.\sin \alpha=14,147$$

$$r=86,27 ; \alpha=9^{\circ} 13 ; r.\sin \alpha=13,858.$$

Vergleicht man diese Zahlen mit denen, welche bei den analogen, mit Salpetersäure construirten Ketten gefunden wurden, so sieht man:

1) *dafs die Schwefelsäure, ungeachtet ihrer gröfseren Verwandtschaft zum Kali, mit beiden Metall-Combinationen eine geringere elektromotorische Kraft entwickelt als die Salpetersäure;*

2) *dafs auch hier die Combination Eisen-Platin eine gröfsere elektromotorische Kraft besitzt als die Platin-Platin, ungeachtet das Eisen, so wenig wie das Platin, einen chemischen Angriff von der Kalilauge erleidet.*

Endlich ersieht man aus den verschiedenen Werthen, die für das *Eisen-Platin* angegeben sind, dafs, auch in diesem Fall, die Metalle eine von der Polarisation unabhängige (im gewöhnlichen Sinn nicht chemisch zu nennende) Einwirkung abseiten der Flüssigkeiten erleiden, welche die elektromotorische Kraft schwächt, desto mehr, je länger sie dauert. Zu *dieser* Einwirkung tritt nun noch, wenn man dem Strom der Kette freien Lauf läfst, die Polarisation hinzu, welche, bei Anwendung von Schwefelsäure, sich auf beide Platten der Kette wirft, und dadurch den Strom so schwächt, dafs dessen Existenz, bei Anwendung dieser Säure, sogar von einigen Physikern bezweifelt worden ist.

Bildung der Eisensäure auf galvanischem Wege.

Die eben beschriebenen Versuche haben mir noch Gelegenheit gegeben, eine Thatsache zu beobachten, die in physikalischer und chemischer Hinsicht von gleichem Interesse ist.

Das zu diesen Versuchen angewandte *Eisen* war *Schmiedeeisen*, Eisenblech von der besten Qualität. Ein solches Eisen, in Kalilauge gestellt und mit dem in Salpetersäure stehenden *Platin* verknüpft, giebt Sauerstoffgas, ohne dafs, wie schon bemerkt, eine Oxydation an demselben stattfindet.

Dasselbe ist der Fall mit *Graphit*, *Platin*, *Palladium*, *Gold*, *Nickel*, *Kobalt* und *Zinn*, wenn sie statt des Eisens genommen werden.

Auch *Silber*, *Kupfer*, *Antimon*, *Wismuth*, *Blei*, *Kadmium*, und was gewifs merkwürdig ist, selbst *Zink*, liefern Sauerstoffgas; aber neben dieser Gasentwicklung findet noch eine sichtbare Oxydation, ein Anlaufen der Metalle statt.

Besonders auffallend ist diese Erscheinung beim *Silber* und *Blei*. Beide Metalle bekleiden sich rasch mit einem schwarzen Ueberzug (beim Silber wahrscheinlich aus Hyperoxyd bestehend), und erst nachdem dieser Ueberzug sich gebildet hat, tritt die Sauerstoffentwicklung ein.

Ganz anders, wie alle die eben genannten Metalle, verhält sich aber das *Gufseisen*, welches ich zufällig gerade zuerst zu meinen Versuchen genommen hatte.

Das Gufseisen hüllt sich sogleich in eine schön weinrothe Atmosphäre ein, die sich in dunklen Wolken durch die ganze Flüssigkeit verbreitet, und diese nach kurzer Zeit so tief färbt, dafs sie fast schwarz erscheint, und die schöne Medocfarbe nur noch an den Rändern beim Durchsehen nach einem hellen Gegenstand erblicken läfst. Auf die Concentration der Kalilauge kommt es hiebei wenig an; sehr schön erhielt ich die Erscheinung bei einer Lösung von 1 Gwth. Kalihydrat in 4 Gwth. destillirten Wassers.

Wenn man die Kalilauge absondert und genau betrachtet, so bemerkt man ein schwaches Petilliren in sehr kleinen Bläschen, und zugleich verändert die Flüs-

sigkeit ihre Farbe. Sie wird braunroth, trübe, und nach einiger Zeit, manchmal nach einer halben Stunde, hat sie sich ganz entfärbt, während auf den Boden ein brauner Niederschlag abgesetzt ist.

Diese Veränderung wird nicht durch den elektrischen Strom verhütet, denn sie tritt schon ein, während noch das Eisen mit dem Platin zur Kette geschlossen ist. Sehr rasch, sogar augenblicklich, erfolgt sie dagegen, so wie man die Kalilauge bis zum Sieden erhitzt. Eben so wird die rothe Flüssigkeit durch eine hingestellte Zinkplatte nach kurzer Zeit vollständig entfärbt.

Anfänglich war ich geneigt die obige Erscheinung auf Rechnung eines Mangangehalts des Eisens zu setzen; allein eine nähere Betrachtung der Umstände und besonders eine chemische Untersuchung des mit der Zeit sich absetzenden braunen Niederschlags, die nichts als Eisenoxyd darin erkennen liefs, gab die Ueberzeugung, dafs die Färbung der Flüssigkeit nur von *Eisensäure* oder vielmehr von *eisensaurem Kali* herrühren konnte ¹).

Die Bildung der Eisensäure unter diesen Umständen ist wohl leicht zu erklären; man mufs sie auf Rechnung der sogenannten praedisponirenden Verwandtschaft setzen, die hier, unter Einflufs des elektrischen Stromes, den Sauerstoff entweder unmittelbar mit dem Eisen verbindet, da hier der entstehenden Säure sogleich Kali dargeboten wird, oder zuvörderst *Kaliumhyperoxyd* bildet, und durch dieses die Erzeugung des eisensauren Kali vermittelt ²).

Dennoch aber bleibt der Procefs in doppelter Rücksicht recht interessant, einmal weil sich hier auf galvanischem Wege eine Säure mit so grofser Leichtigkeit bildet, die Frémy, ihr Entdecker, und andere Chemi-

1) Manganhypersoxyd (Graubraunsteinerz), statt des Eisens genommen, entwickelt in der Hauptsache auch nichts als Sauerstoffgas. Erst nach längerer Zeit bemerkt man in der Kalilauge vereinzelt einen schwach gefärbten Faden, aber nicht von rother, sondern von grüner Farbe.

2) Dafür möchte sprechen, dafs man mit Ammoniak keine Eisensäure bekommt.

ker durch rein chemische Mittel bisher nur höchst schwierig haben darstellen können, — und dann, weil sie nur mit Gußeisen, nicht mit Schmiedeeisen, entsteht.

Dieser letzte Umstand ist gewiß sehr räthselhaft. Ich habe mannigfaltige Versuche gemacht, um auf den Grund der Erscheinung zu kommen, aber bisher sind sie alle fruchtlos gewesen.

Niemals ist es mir gelungen aus *Schmiedeeisen* Eisensäure darzustellen, eben so wenig aus *Stahl* ¹⁾).

Ja, nicht einmal jedes Gußeisen lieferte die Säure. Von viererlei Eisen, aus denen ich mir in der Königl. Eisengießerei hieselbst hatte Platten verfertigen lassen, zeigten nur zwei die Erscheinung, nämlich das *Wiesenerzeisen* und das *englische Roheisen*. Dagegen gab *schlesisches Coak-Eisen* gar keine Eisensäure, und *schlesisches Holzkohlen-Eisen* nur eine höchst unbedeutende Spur.

Anfangs glaubte ich die Stärke des elektrischen Stromes bedinge die Verschiedenheit, und maafs daher dieselbe bei einer aus *Schmiedeeisen*, und einer aus *Gußeisen* gebildeten Kette.

Allein die Messung ergab für die *Gußeisen*-Kette, also für den Fall der *Bildung von Eisensäure*, nur eine sehr unbedeutend gröfsere Stromstärke und elektromotorische Kraft als für eine *Schmiedeeisen*-Kette von gleichen Dimensionen.

Ich konnte auch den Strom der *Gußeisen*-Kette, durch Verlängerung des Schliefsdrahtes, bedeutend schwächer machen als den der *Schmiedeeisen*-Kette, und dennoch fuhr die erstere fort, Eisensäure zu bilden, während die letztere keine gab.

Die nahe Gleichheit der Stromstärke beider Eisen-

1) Beim Stahl sah ich zuweilen einen vereinzelt rothen Faden, und beim Schmiedeeisen, wenigstens bei der von mir angewandten Gattung, zeigte die Flüssigkeit erst nach langer Unterhaltung der Operation eine so geringe Spur von Färbung, dafs sie nur durch den Vergleich mit nicht gebrauchter Kalilauge merkbar war.

ketten, bei Gleichheit ihrer Dimensionen, scheint mir in theoretischer Hinsicht von Interesse zu seyn, denn sie zeigt dafs es für die Stromstärke (und auch elektromotorische Kraft) gleichgültig ist, ob die abgeschiedenen Stoffe (hier der Sauerstoff) frei entweichen oder sich mit den Metallen verbinden. Sie widerlegt die von Grove und Anderen aufgestellte Ansicht, als werde das Wasser leichter durch den elektrischen Strom zersetzt, wenn der Sauerstoff Gelegenheit findet, sich mit dem positiven Metall der Kette zu vereinigen. Auch möchte sie überhaupt wohl nicht die Ansicht unterstützen, dafs bei der chemischen Verbindung zweier Körper viel Elektrizität erregt oder verschluckt werde.

Uebrigens ist eine gewisse Intensität des Stroms zur Bildung der Eisensäure nöthig. Als ich zwei gufseiserne Platten in Kalilauge tauchte und darauf mit den Metallen einer einfachen Grove'schen Kette verband, war der Strom, vermöge der Dimensionen des Systems, nur schwach. In diesem Fall bildete sich auch nur wenig Eisensäure. Dagegen entstand Oxyd auf der positiven Platte, was mir beim Schmiedeeisen nicht vorgekommen ist, und beweist, dafs, unter diesen Umständen, das Gufseisen eine gröfsere Neigung zur Oxydation besitzt als das Schmiedeeisen.

Ueberhaupt ist das Gufseisen, besonders dasjenige, welches Eisensäure liefert, leichter löslich in Säuren als das Schmiedeeisen, vielleicht wegen der beigemengten Kohlentheilchen, die möglicherweise galvanische Actionen auf die Eisentheilchen ausüben, und so die Auflöslichkeit dieser auf eine ähnliche Art befördern, wie das gewöhnliche Zink durch seine Beimengungen löslicher ist als das destillirte Zink ¹⁾). Vielleicht ist das der Grund, warum gerade das Gufseisen Eisensäure bildet.

Andererseits ist eine erhöhte Intensität des Stroms, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, der Bildung

1) *Annal.* Bd. XIX S. 221.

der Eisensäure nicht schädlich. Wenn man zwei Grove'sche Ketten zur Säule verbindet und den Strom dieser Säule mittelst gufseiserner Platten in Kalilauge leitet, so erhält man die Eisensäure sehr leicht und reichlich ¹⁾).

Ich halte sogar diese Darstellungsweise für viel besser als die anfänglich angewandte, da man dabei die Kalilauge nicht mit einem Thongefäß in Berührung zu setzen braucht, also die erstere nicht verunreinigt und das letztere nicht zertrümmert, was unfehlbar immer nach einiger Zeit geschieht.

Ein geringer Nachtheil dieser Darstellungsweise besteht darin, daß ein Theil der gebildeten Eisensäure wieder verloren geht, nämlich durch Reduction derselben an der negativen Platte. Dieser kleine Verlust wird aber reichlich aufgewogen durch die größere Menge von Säure, die sich an der positiven Platte bildet.

Ich sage: kleiner Verlust. Diefs kann auffallend klingen, denn man könnte meinen, es müßte an der negativen Platte gerade so viel Eisensäure zersetzt werden, als an der positiven gebildet wird. Das ist aber nicht der Fall (vermuthlich deshalb, weil die Eisensäure offenbar kein Elektrolyt ist). Immer wird an der negativen Platte mehr Wasserstoff entwickelt als Eisen abgeschieden, also wird mehr Wasser als Eisensäure zersetzt.

Andererseits wird an der positiven Platte, *unter allen Umständen*, man mag eine einfache Kette oder eine Säule anwenden, immer, neben der Eisensäure, auch *Sauerstoff* gasförmig entwickelt, und zwar bei der Säule mehr als bei der Kette.

- 1) Eine lehrreiche Abänderung dieses Verfahrens besteht darin, daß man, statt der beiden gufseisernen Platten, eine Platte von Gußeisen und eine von Schmiedeeisen nimmt. Verbindet man sie nun anfänglich so mit der Säule, daß der Sauerstoff zur letzteren geführt wird, so entweicht derselbe gasförmig an ihr. Vertauscht man darauf die Platten gegen einander, so bekommt man Eisensäure.

Es wäre demnach wohl möglich, daß man bei *hinlänglicher Steigerung* der Intensität des Stroms, selbst mit Gußeisen, zuletzt nur *Sauerstoffgas* und keine *Eisensäure* bekäme.

Diese nebenhergehende Sauerstoffentwicklung ist ein Uebelstand, in sofern sie verhindert, die Zusammensetzung der Eisensäure auf galvanischem Wege zu bestimmen.

Klar ist nämlich, daß die zum positiven Pol geführte Sauerstoffmenge das Aequivalent von der am negativen Pole entwickelten Wasserstoffmenge ist. Würde nun die erstere gänzlich mit dem Eisen verbunden, gleichviel ob *vorübergehend* oder *bleibend*, so ließe sich aus letzterer der Sauerstoffgehalt der Eisensäure berechnen, während deren Eisengehalt sich aus dem abgeschiedenen Eisenoxyd ergäbe.

Das freie Entweichen von Sauerstoff, und auch die Ungewißheit, ob bloß *eine* Eisensäure gebildet werde, erlauben aber nicht die Anwendung dieser Methode.

Die außerordentlich leichte Zersetzbarkeit der Säure hat mich abgehalten, irgend einen Versuch zu ihrer oder ihres Salzes Abscheidung zu machen. Wenn eine solche Abscheidung überhaupt möglich ist, so wird sie sich wahrscheinlich nur in sehr niedriger Temperatur bewerkstelligen lassen.

Schließlich erlaube ich mir noch die Vermuthung auszusprechen, daß die Eisensäure, welche bekanntlich auch, wenn gleich in geringer Menge, in hoher Temperatur entsteht, in der Natur gebildet vorkommen möge, z. B. als das Färbende im Amethyste, worin, freilich ältere, Analysen, außer Kieselerde, auch Eisen, neben einer Spur von Mangan aufgefunden haben.
