I. *Versuch einer elektrochemischen Theorie;*
von Leopold Gmelin in Heidelberg.

Der bedeutenden Fortschritte ungeachtet, welche die Elektrizitätslehre in neuerer Zeit durch die Arbeiten ausgezeichneten Forscher, unter welchen Faraday hervorragt, gemacht hat, fehlt es noch immer an einer durchgreifenden Erklärung der elektrochemischen Erscheinungen, namentlich der Elektrizitätsentwicklung bei chemischen Processen und der Zersetzung von Flüssigkeiten durch elektrische Ströme. Wenigstens scheint mir die Ansicht Faraday's, als seyen elektrische und chemische Kraft identisch, weder hinreichend begründet, noch zur genügenden Erklärung der Thatsachen ausreichend. Jene Untersuchungen, und vorzüglich die von Faraday dargelegte Thatsache, daß nur bei den mit Zersetzung verknüpften chemischen Verbindungen bedeutende elektrische Ströme erregt werden, führten mich zu der Ausbildung der hier mitzutheilenden elektrochemischen Theorie, die ich jedoch in ihren allgemeinsten Zügen schon vor längerer Zeit ¹⁾ als möglich dargestellt hatte. Sie besteht in Folgendem:

Es giebt zwei elektrische Flüssigkeiten, die mit Affinität gegen einander begabt sind, und aus deren Vereinigung die Wärme entsteht. Die wägbaren Stoffe haben sowohl Affinität gegen einander, als auch gegen die beiden Elektricitäten. Jeder einfache wägbare Stoff hält eine große Menge positiver oder negativer Elektricität chemisch gebunden; die sogenannten elektronegativen Stoffe, oder Faraday's Anionen, wie Sauerstoff, Chlor, Brom,

1) Handbuch der theoret. Chemie, Ausg. 3, Bd. I S. 187 unten.

Jod u. s. w. halten $+$ Elektricität gebunden; die sogenannten elektropositiven Stoffe, Faraday's Kationen, wie Wasserstoff und Metalle dagegen halten $-$ Elektricität.

Bei der Verbindung eines Anions mit einem Kation vereinigt sich zugleich die $+$ Elektricität des ersteren mit der $-$ Elektricität des letzteren zu Wärme. So bilden Sauerstoffgas und Wasserstoffgas bei ihrer Verbindung Wasser und Feuer (Taf. I Fig. 1) und man kann diesen Act als eine Zersetzung durch doppelte Affinität betrachten. Uebrigens beweisen die Versuche über die Menge der bei der Verbrennung verschiedener Stoffe entwickelten Wärme, daß nicht alle hiebei frei werdende Wärme von der Verbindung der beiden Elektricitäten herrührt. So erzeugt, nach Despretz ¹⁾, dieselbe Menge Sauerstoff bei ihrer Verbindung mit Phosphor, Eisen, Zinn, Blei und Zink ungefähr noch einmal so viel Wärme, als bei ihrer Verbindung mit Wasserstoff. Da nun dieselbe Menge von Sauerstoff nur dieselbe Menge von $+$ Elektricität enthalten und hiermit nur dieselbe Menge von Wärme erzeugen kann, so muß man entweder annehmen, daß bei der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff nicht alle $+$ Elektricität des ersteren zur Wärmebildung verwendet, oder daß bei seiner Verbindung mit Phosphor und jenen Metallen noch auf andere Weise Wärme entwickelt wird. Erstere Annahme ist in sofern unwahrscheinlich, als der Wasserstoff dem Sauerstoff so entgegengesetzt ist, und sich mit ihm zu gleichen Atomen verbindet, während bei der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Phosphor und jenen Metallen zum Theil mehr als ein Atom Sauerstoff auf 1 Atom der brennbaren Substanz kommt, und also gerade hier am ersten die Vermuthung zulässig wäre, daß nicht alle $+$ Elektricität des Sauerstoffs durch die $-$ Elektricität der in kleiner Atomenzahl sich verbin-

1) *Annal. de chimie et de physique*, T. XXXVII p. 180. (Ann. Bd. XII S. 519.)

denden Körper gesättigt werden könnte. Außerdem widersprechen jener Annahme die Versuche von Faraday, nach welchen ein Atom Metalloxyd derselben Menge von Elektrizität zur Zersetzung bedarf, wie ein Atom Wasser. Daher scheinen obige Thatsachen zu der Annahme zu nöthigen, daß der Phosphor und jene Metalle außer —Elektrizität zugleich viel Wärme chemisch gebunden enthalten, welche bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff frei wird, und sich derjenigen zugesellt, welche durch die zwei Elektrizitäten zusammengesetzt wird.

Bei einer solchen Verbindung von zwei Stoffen wird deshalb keine oder nur geringe Elektrizitätsentwicklung wahrgenommen, weil beide Elektrizitäten sich sogleich unmittelbar zu Wärme vereinigen. Die schwachen elektrischen Strömungen, welche bei solchen Verbindungen besonders Becquerel und De la Rive wahrgenommen haben, wenn sie die sich verbindenden Stoffe mit den Enden des Galvanometers verbunden, machen es jedoch wahrscheinlich, daß sehr kleine Mengen der beiden Elektrizitäten, vielleicht durch dazwischen gelagerte nicht leitende Materie an der unmittelbaren Verbindung gehindert, den weiteren Weg des Galvanometerdrahts zu ihrer Vereinigung wählen, wobei immer aus dem Anion +Elektrizität und aus dem Kation —Elektrizität in den Draht übergeht.

Auch die Verbindungen der einfachen Stoffe können noch + oder — Elektrizität gebunden enthalten. Da z. B. in den Sauerstoffsäuren mehrere Atome Sauerstoff mit einem Atom Radical verbunden zu seyn pflegen, so reichte die — Elektrizität des letzteren zur Sättigung der +Elektrizität des Sauerstoffs nicht hin, und die Verbindung behält diesen Rest der +Elektrizität gebunden. In den salzfähigen Metalloxyden scheint die + Elektrizität des Sauerstoffs für die — Elektrizität des Metalls nicht hinzureichen, und der Rest der letzteren bleibt in der Salzbasis gebunden zurück.

Betrachten wir nun die Zersetzung der Verbindungen wägbarer Stoffe theils durch Wärme, theils durch das Hinzutreten anderer wägbarer Stoffe:

Als Beispiel des ersten Falls diene die von Pouillet gefundene Thatsache, daß beim Verdampfen einer Auflösung von Alkali in Wasser der Rückstand $+$ Elektricität zeigt, beim Verdampfen einer Auflösung von Säure in Wasser $-$ Elektricität. Das Wasser ist, nach der gewöhnlichen Bezeichnung, elektronegativer als ein Alkali, elektropositiver als eine Säure. Bei seiner Verbindung mit einem Alkali tritt, nach der hier vorgelegten Theorie, $+$ Elektricität des Wassers mit $-$ Elektricität des Alkalis zusammen. Wird ein Theil des Wassers vom Alkali durch Verdampfung getrennt, so nimmt es ohne Zweifel den größten Theil der ihm zukommenden $+$ Elektricität unmittelbar aus der Flüssigkeit mit sich, aus welcher zugleich das sich concentrirende, also gewissermaßen frei werdende Alkali $-$ Elektricität aufnimmt; es scheint aber ein Theil des Wassers Dampfgestalt anzunehmen, bevor es die nöthige $+$ Elektricität aufgenommen hat, und sie erst durch Zerlegung der ruhenden Elektricität der Luft völlig zu erhalten; und indem das bis zu einem gewissen Punkt vom Wasser getrennte Alkali aus der Flüssigkeit die ihm zukommende $-$ Elektricität aufnimmt, bleibt $+$ Elektricität in der Flüssigkeit übrig. — Eben so, nur umgekehrt, verhält es sich mit Wasser und Säure.

Als Beispiel einer Zersetzung durch Hinzutreten eines wägbaren Stoffs diene die in practischer Hinsicht wichtigste, die Zersetzung des Wassers durch Zink, bei Gegenwart einer Säure. Während sich hier der Sauerstoff des Wassers mit dem Zink zu Zinkoxyd vereinigt, nimmt der Wasserstoff die $-$ Elektricität auf, die im Zink enthalten ist, und bei dessen Verbindung mit Sauerstoff frei wird, und wird so zu Wasserstoffgas wieder hergestellt. Auch diese Zersetzung kann als durch dop-

pelte Affinität hervorgebracht angesehen werden (Taf. I Fig. 2).

Bei diesem Prozesse, den wir als einen *rein chemischen Proceß* unterscheiden wollen, wird keine Elektrizitätsentwicklung wahrgenommen, weil die aus dem Zink freiwerdende — Elektrizität unmittelbar an den Wasserstoff übertritt, und von diesem gebunden wird. Hierbei muß, während das Sauerstoffatom des sich zersetzenden Wassers einen Punkt des Zinks berührt, das Wasserstoffatom des Wassers den zunächst liegenden berühren, um aus dem Zink die — Elektrizität aufnehmen zu können; denn befände sich das Sauerstoffatom zwischen dem Zink und dem Wasserstoffatom (Taf. I Fig. 3), so würde hierdurch die Ueberführung der — Elektrizität vom Zink zum Wasserstoff gehindert oder erschwert werden, da der Sauerstoff als ein Nichtleiter zu betrachten ist.

Befindet sich in der wässrigen Flüssigkeit neben dem Zink Kupfer, beide metallisch verbunden (Taf. I Fig. 4), so tritt die *galvanisch-chemische* Wirkung ein; es entwickelt sich nämlich das Wasserstoffgas (einem großen Theile nach), statt am Zink, am Kupfer, und es geht +Elektrizität vom Kupfer durch die metallische Verbindung zum Zink, oder, was dasselbe ist, — Elektrizität vom Zink zum Kupfer. Diese galvanisch-chemische Wirkung ist folgendermaßen zu erklären: Die Affinität des Zinks zum Sauerstoff bewirkt, daß sich die Sauerstoffatome des zunächstliegenden Wassers dem Zink zukehren, um sich an möglichst vielen Punkten mit dem Zink zu vereinigen. Ohne Zweifel pflanzt sich diese Stellung der Atome des Wassers vom Zink bis zum Kupfer fort, so daß immer ein Wasserstoffatom des einen Wasseratoms neben ein Sauerstoffatom des anderen Wasseratoms kommt (Taf. I Fig. 5). Indem sich nun alle Sauerstoffatome gegen das Zink richten, ist das Wasserstoffatom des das Zink berührenden Wassers durch ein Sauerstoffatom vom Zink getrennt. Während sich nun die-

ses Sauerstoffatom mit dem Zink vereinigt, und als Zinkoxyd in der Säure löst, tritt das freigewordene Wasserstoffatom an das Sauerstoffatom des nächsten Wasseratoms, und so weiter in der ganzen Reihe der Wasseratome zwischen der Zinkfläche und der Kupferfläche, so daß an letzterer ein Wasserstoffatom frei wird. Nunmehr befinden sich alle Wasserstoffatome des Wassers dem Zink und alle Sauerstoffatome dem Kupfer zugekehrt (Taf. I Fig. 6); allein die Affinität des Zinks zum Sauerstoff bewirkt augenblickliche Umdrehung sämtlicher Wasseratome um einen halben Kreis, so daß jetzt wieder die Sauerstoffatome dem Zink zugekehrt sind, und der vorige Proceß, d. h. Bildung von Zinkoxyd, Austausch der Sauerstoff- und Wasserstoffatome in den Wasseratomen und Freiwerden des Wasserstoffs am Kupfer, erfolgt von Neuem, hierauf wieder Umdrehung der Wasseratome um einen halben Kreis u. s. f. Diese Umdrehungen der Wasseratome um einen halben Kreis erfolgen wahrscheinlich abwechselungsweise nach entgegengesetzten Richtungen, so daß man annehmen kann, die sich gegen die Zinkfläche begebenden Sauerstoffatome und die sich gegen die Kupferfläche begebenden Wasserstoffatome drehen sich in Schlangenlinien um einander (Taf. I Fig. 7), kurz, um mich möglichst deutlich auszudrücken, so auffallend auch der Vergleich erscheinen mag, sie machen die Bewegung, die beim Tanz die große Chaine genannt wird. Es ist also die Erscheinung des Wasserstoffs an der Kupferfläche auf ähnliche Weise von einer Uebereinanderschiebung der Atome abzuleiten, wie diese schon längst Grotthufs und W. Henry bei der Zersetzung wässriger Flüssigkeiten durch elektrische Ströme angenommen hatten, nur daß die schlangenförmige Durcheinanderschiebung naturgemäßer seyn möchte, als die von jenen Gelehrten angenommene gerade Uebereinanderschiebung.

Das an der Kupferfläche sich abscheidende Was-

serstoffatom erhält die zu seinem Bestande nöthige — Elektricität auf einem Umweg, indem die aus dem Zink, bei seiner Verbindung mit Sauerstoff freiwerdende — Elektricität aus diesem durch den metallischen Leiter zum Kupfer und so zum Wasserstoff übergeht; oder, was dasselbe ist, der Wasserstoff nimmt aus der ruhenden Elektricität des Kupfers die — Elektricität auf, während die + Elektricität der — Elektricität des Zinks entgegengeht und sich mit dieser ausgleicht. Es geht — Elektricität vom Zink durch den Leiter zum Kupfer, oder, was dasselbe ist, + Elektricität vom Kupfer durch den Leiter zum Zink.

Somit kommen bei der galvanisch-chemischen Wirkung zwei Schwierigkeiten in Betracht, von welchen man voraussetzen sollte, daß sie die galvanisch-chemische Wirkung hindern müßten; nämlich die Uebereinanderschiebung der Atome in der Flüssigkeit, und der weite Weg, den die — Elektricität im metallischen Leiter zu machen hat. Letztere Schwierigkeit ist bei der großen Leichtigkeit und Schnelligkeit, mit welcher die Elektricität die Metalle durchdringt, kaum anzuschlagen. Die Schwierigkeit der Uebereinanderschiebung kann bei der Beweglichkeit der Theile einer Flüssigkeit ebenfalls nicht für bedeutend erachtet werden; doch zeigt sich ihr Einfluß in sofern deutlich, als, je dicker die Schicht der Flüssigkeit zwischen beiden Metallen ist, sich die galvanisch-chemische Wirkung, und also die Entwicklung des Wasserstoffgases am Kupfer, um so geringer äußert, und daher die galvanischen Apparate um so kräftiger sind, je kleiner die Flüssigkeitsschicht zwischen beiden Metallen.

Diese beiden Schwierigkeiten werden, wie gesagt, überwunden durch die Affinität des Zinks zum Sauerstoff, wodurch alle Sauerstoffatome dem Zink genähert, die Wasserstoffatome abgewendet werden, und wodurch also der unmittelbare Uebergang der im Zink freiwerdenden — Elektricität zum Wasserstoff, der von dem

Zink durch ein Sauerstoffatom getrennt ist, erschwert wird. Die —Elektricität macht leichter den Umweg durch's Kupfer, und die Atome schieben sich leichter übereinander, als die —Elektricität vom Zink durch das Sauerstoffatom zum Wasserstoff tritt.

Aus dieser Betrachtung erklärt sich zugleich die schnellere Oxydation und Auflösung des Zinks, wenn es mit Kupfer in Berührung steht, weil dann das Zink an allen Punkten seiner Oberfläche den Sauerstoff aufnehmen kann, während es bei Abwesenheit des Kupfers an vielen Punkten seiner Oberfläche auch mit dem Wasserstoff in Berührung treten müßte, um ihm die — Elektricität abzutreten.

Eben so erklärt sich hieraus der Schutz, welchen ein sogenanntes elektropositives Metall, wie Zink, einem elektronegativeren, wie Kupfer, in einer Flüssigkeit gewährt. Denn die grössere Affinität des ersteren gegen die elektronegativen Bestandtheile der Flüssigkeit, wie Sauerstoff, Säuren u. s. w. bewirkt, daß sich sämtliche Atome dieser elektronegativen Bestandtheile gegen dasselbe und alle Atome der elektropositiven Bestandtheile, wie Wasserstoff, Alkalien u. s. w., gegen das elektronegativere Metall richten, dieses also mit dem Sauerstoff, Säuren u. s. w. ausser Berührung gesetzt wird, also auch keine Verbindung damit eingehen kann.

Dem oben ausgesprochenen Grundsatz entgegen, daß die Kraft, welche die galvanisch-chemische Wirkung bedingt, diejenige überwiegt, durch welche die rein chemische Wirkung hervorgebracht wird, bewirkt man allerdings meistens, daß sich beide Wirkungen zugleich äußern, daß z. B. sich nicht bloß am Kupfer, sondern zugleich auch am Zink Wasserstoffgas entwickelt. Die Ursache dieser Erscheinung ist von De la Rive ¹⁾ ermittelt worden; nach seinen Versuchen löst sich gereinigtes

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XLX S. 221.

Zink viel langsamer in verdünnter Schwefelsäure, als künftliches, sofern letzteres kleine Mengen fremdartiger Metalle enthält, daher auch gereinigtes Zink durch Zusammenschmelzen mit geringen Mengen anderer Metalle schneller löslich wird. Die hierdurch erzeugten Legirungen sind stellenweise durch das übrige Zink vertheilt, ziehen den Sauerstoff des Wassers weniger kräftig an, so daß sich an diesen Stellen der Zinkfläche der Wasserstoff anlagert, um die — Elektricität aufzunehmen. Somit ist auch die rein chemische Wirkung, streng genommen, einem großen Theile nach galvanisch-chemisch, nur daß sie sich nicht an zwei getrennten Metallen, sondern an verschiedenen gearteten Stellen eines und desselben Metallstücks äußert. Je geringere Affinität die beigemengten Legirungen gegen den Sauerstoff äußern und je mehr sie betragen, desto mehr muß sich diese *örtliche galvanisch-chemische Wirkung*, und also Entwicklung des Wasserstoffs am Zink einstellen; und dieses wird zunehmen bei vergrößerter Dicke der Flüssigkeitsschicht zwischen Zink und Kupfer, womit die Schwierigkeit der Uebereinanderschichtung vermehrt wird.

Wie mit Zink, Wasser und Kupfer, verhält es sich in allen übrigen Fällen, wo zwei sich berührende Leiter in einer Flüssigkeit befindlich sind, und der eine dieselbe durch Aneignung eines ihrer Bestandtheile zersetzt. Jedesmal führt derjenige Leiter, welcher aus der Flüssigkeit den sogenannten elektronegativeren Bestandtheil, das Anion, aufnimmt, zum andern durch die metallische Verbindung — Elektricität über und an diesem letzteren setzt sich der ausgeschiedene elektropositive Bestandtheil der Verbindung, das Kation, ab. Kurz dasjenige Metall, welches von der Flüssigkeit angegriffen wird, d. h. Sauerstoff, Chlor, Schwefel oder einen ähnlichen elektronegativen Stoff aufnimmt, verhält sich, nach dem gewöhnlichen Ausdruck, als das elektropositive. Dieses beweisen fast alle Versuche ausgezeichneter Physiker, von

denen ich vorzüglich De la Rive ¹⁾ und Fechner ²⁾ nenne. Einzelne Ausnahmen, wie sie De la Rive bei Anwendung von zwei Flüssigkeiten fand, dürften, nach der hier vorgelegten Theorie, auch wohl eine genügende Erklärung erhalten.

Die mehrfach beobachteten Umkehrungen des elektrischen Stroms scheinen vorzüglich dann zu erfolgen, wenn sich das sogenannte elektropositive Metall durch Aufnahme von Bestandtheilen der Flüssigkeit mit einer äußerst dünnen, aber festen Schicht bedeckt, welche die fernere Wirkung des darunterliegenden Metalls auf die Flüssigkeit hindert, wo dann das elektronegativere Metall seine schwächere Affinität zum elektronegativen Bestandtheil der Flüssigkeit geltend macht. So möchte sich Blei neben Kupfer in Salpetersäure mit salpetersaurem Bleioxyd, und Eisen mit wasserfreiem Eisenoxyd ³⁾ überziehen.

Wenn es sich findet, daß Zink mit Platin eine stärkere elektrische Strömung bewirkt, als mit Kupfer, und mit diesem eine stärkere, als mit Eisen, so ist dieses aus der verschiedenen Affinität dieser drei Metalle gegen den Sauerstoff zu erklären, vermöge welcher sie mit verschiedener Kraft die Sauerstoffatome gegen sich zu richten

1) *Mem. de la soc. de phys. de Geneve*, T. IV p. 285. (Annal. Bd. XV S. 98 und 122, Bd. XXXVIII S. 506 und Bd. XXXX S. 355 und 515.)

2) Schweigg. Journal, Bd. LIII S. 129.

3) Faraday's Erklärung der Versuche von Schönbein, Wetzlar u. A. über die Wirkung der concentrirten Salpetersäure auf Eisen scheint mir die genügendste. Das durch dieselbe erzeugte, dem Eisenglanz zu vergleichende Eisenoxyd zeigt eine ähnliche Schwerlöslichkeit, wie das durch Salpetersäure erzeugte Zinnoxid. In diesem schwerlöslichen Zustande erhält man das Eisenoxyd als ein dunkelrothes Pulver, wenn man gepulverten Kupferkies erst mit wenig concentrirter Salzsäure, dann allmählig mit viel concentrirter Salpetersäure übergießt, das Gemisch einige Tage sich selbst überläßt und zuletzt erwärmt. Das erzeugte Eisenoxyd löst sich erst bei mehrtägigem Kochen in Salzsäure auf.

suchen, und also in verschieden hohem Maasse dem Zink entgegenwirken, so daß dieses bloß im Verhältnisse dieser Kraftdifferenz sich des Sauerstoffs zu bemächtigen vermag, und daher bei Platin in derselben Zeit mehr Sauerstoff aufnimmt und mehr Elektrizität entwickelt, als beim Kupfer oder Eisen, vorausgesetzt, daß diese Metalle gleich blank sind, und gleiche Oberfläche haben, denn diese beiden Umstände haben wegen der Ueberführung der — Elektrizität zum Wasserstoff Einfluß auf die galvanisch-chemische Wirkung.

Mangan- und Blei-Hyperoxyd verhalten sich deshalb als sehr elektronegative Stoffe, weil sie Sauerstoff an den Wasserstoff abtreten, welcher an ihnen frei wird, und weil diese Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff die Uebereinanderschichtung begünstigt; das mehr oder weniger reducirte Mangan oder Blei nimmt dann die — Elektrizität auf.

Es behält daher auch nach dieser Theorie die elektrische Spannungsreihe der Metalle ihren Werth, nur daß, wie bereits mehrfache Versuche dargethan haben, diese Reihe sich je nach der Natur der Flüssigkeiten abändert, weil hiernach bald das eine, bald das andere Metall geneigter ist, den sogenannten elektronegativen Bestandtheil der Flüssigkeit aufzunehmen.

Hiermit wären die Erscheinungen der *gewöhnlichen einfachen galvanischen Kette* beleuchtet, oder des Falls, wo zwei Metalle unter sich und zugleich mit einer Flüssigkeit in Berührung sind. Wenden wir uns weiter zu der Buchholz'schen *Kette* oder dem Fall, wo ein Metallstück von zwei sich berührenden verschiedenen Flüssigkeiten zugleich umgeben ist, und darauf chemisch einwirkt. Zuerst fand Buchholz ¹⁾, daß, wenn man auf eine noch warme, nicht ganz gesättigte Lösung von Zinn in Salzsäure Wasser gießt, so daß oben eine sehr verdünnte Lösung entsteht, und ein Stück Zinn in beide Flüs-

1) Gehlen, Neues allgemein. Journ. der Chemie, Bd. III S. 324 und 423.

sigkeiten eintaucht, sich in der oberen Schicht Zinn an das Zinnstück absetzt, während sich Zinn in der unteren Schicht auflöst. Hier ist anzunehmen, daß, wiewohl die Affinität des Zinns zum Sauerstoff an und für sich überall dieselbe ist, diese doch in der unteren *warmen* und *concentrirten* Schicht durch die hier stärker einwirkende prädisponirende Affinität der Salzsäure zum Zinnoxydul gesteigert ist, daß daher wieder durch Uebereinanderschieben der Zinn- und Sauerstoffatome des bereits gelösten Zinnoxyduls unten Sauerstoff an das Zinn tritt, welches als Oxydul die concentrirtere wärmere Säure sättigt, während sich in der oberen Schicht die durch Uebereinanderschiebung frei gemachten Atome Zinn absetzen und hier die — Elektricität aufnehmen, welche in dem unteren Theil des Zinnstabes durch Oxydation des Zinns frei wird.

Ferner fand Bucholz ¹⁾, daß ein Kupferstab, unten in wäſſrigem, neutralem salpetersauren oder schwefelsauren Kupferoxyd, oben in verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure befindlich, sich oben auflöst und unten mit metallischem Kupfer bedeckt. Hier bewirkt die freie Säure in der oberen Schicht durch prädisponirende Affinität zum Kupferoxyd, Oxydation des Kupfers durch den Sauerstoff des Wassers, dessen Wasserstoffatom, durch Uebereinanderschiebung in die untere Flüssigkeit gelangt, hier den Sauerstoff des Kupferoxyds aufnimmt, und das Kupfer metallisch am Stabe ausscheidet, wo es die durch die Oxydation im oberen Theil frei gewordene — Elektricität aufnimmt. Auf dieselbe Weise erklärt sich die von Bucholz beobachtete Fällung des Silbers aus wäſſrigem salpetersauren Silberoxyd an einen Silberstab, und des Bleis aus salpetersaurem Bleioxyd an einen Bleistab, wenn die obere Schicht aus verdünnter Salpetersäure besteht. Die Wirkung in diesen Fällen wird so lange dauern, bis die untere Säure so

1) Gehlen, Journ. f. Chemie, Physik u. Mineralogie, Bd. V S. 127.

viel Oxyd verloren, und die obere Säure so viel Oxyd aufgenommen hat, daß in beiden Schichten das Oxyd zur Säure in gleichem Verhältniß steht, wofern nicht die verschiedene Verdünnung eine kleine Abweichung bedingt.

Einige andere von Buchholz beobachtete Fälle, z. B. daß, wenn die untere Schicht aus neutralem salpetersauren oder schwefelsauren Kupferoxyd und die obere aus reinem Wasser besteht, der Kupferstab sich ebenfalls oben oxydirt, und unten mit reducirtem Kupfer bedeckt, verdienen erst noch eine genauere Prüfung nach allen Umständen. Besonders scheint mir die Schichtung der zwei Flüssigkeiten über einander nicht mit einer solchen Vorsicht vorgenommen worden zu seyn, daß sich nicht dem Wasser etwas Metalllösung beigemischt und dasselbe in eine verdünnte Lösung verwandelt hätte. Wenn man z. B. in den einen Schenkel und den unteren Theil der unten näher zu beschreibenden Schenkelsröhre (Taf. I Fig. 11) eine Lösung von neutralem schwefelsauren Kupferoxyd bringt, und in den andern Schenkel Wasser, mit der Vorsicht, daß keine Vermischung eintritt, und dann in die Flüssigkeit beider Schenkel die zwei Enden eines Kupferdrahts eintaucht, so erfolgt keine Auflösung des Kupfers im Wasser und keine Reduction desselben in der Kupferlösung, außer wenn man dem Wasser etwas Säure oder etwas Kupferlösung beimischt.

Die Erklärung von Zamboni's zweielementiger Säule bleibe vor der Hand ausgesetzt, theils weil sie nur einen schwachen und schnell vorübergehenden elektrischen Strom liefert, theils weil dessen Richtung von Zamboni und von Erman entgegengesetzt angegeben wird, und Wetzlar's Versuche (Schweigg. Journal, Bd. LVIII S. 302) diese Erscheinung überhaupt zweifelhaft machen.

Bei den, namentlich von De la Rive beobachteten elektrischen Strömungen, bloß durch Berührung von zwei

Flüssigkeiten, wie Vitriolöl und Salpetersäure, hervor-gebracht, ist ebenfalls eine Uebereinanderschlebung der Säuren und des Wassers denkbar.

Die Verstärkung des elektrischen Stroms durch Vervielfältigung der Plattenpaare, wie sie in den Volta'schen Apparaten stattfindet, erklärt sich folgendermaßen:

Nehmen wir vor der Hand an, daß sich zwei Plattenpaare in zwei mit Flüssigkeit gefüllten Zellen befinden, und daß das Kupfer der Zelle 1 mit dem Zink der Zelle 2 metallisch verbunden ist (Taf. I Fig. 9). So lange die Kette nicht geschlossen, also das Zink der Zelle 1 mit dem Kupfer der Zelle 2 nicht verbunden ist, so ist fast bloß die reine chemische Wirkung möglich. Zwar könnte das Zink der Zelle 2 die in ihr freierwerdende — Elektricität in das Kupfer der Zelle 1 überführen, aber da die im Zink der Zelle 1 freierwerdende — Elektricität keinen anderen Ausweg hat, als unmittelbar an den Wasserstoff der Zelle 1, so wird dieser hier am Zink entwickelt, und da der in der Zelle 2 freierwerdende Wasserstoff die ihm gebührende — Elektricität nicht von der einzeln stehenden Kupferplatte dieser Zelle erhalten kann, so muß er ihn unmittelbar von dem Zink aufnehmen, sich also ebenfalls an diesem entwickeln. Aber selbst bei ungeschlossener Kette ist eine ganz schwache galvanisch-chemische Wirkung anzunehmen, vermöge welcher eine sehr geringe Menge Wasserstoff der Zelle 1 an das Kupfer derselben tritt, und — Elektricität vom Zink der Zelle 2 aufnimmt, und eben so ein sehr geringer Theil des in der Zelle 2 freierwerdenden Wasserstoffs an das Kupfer derselben tritt, aus dessen ruhender Elektricität — Elektricität aufnimmt und + Elektricität frei macht. Hierdurch entsteht eine bei zwei Zellen nur äußerst schwache elektrische Ladung, bei welcher das Kupfer der Zelle 2 wenig + Elektricität, und das Zink der Zelle 1, weil sich an diesem nicht al-

ler Wasserstoff dieser Zelle entwickelte, und also von der frei gewordenen — Elektricität ein kleiner Theil übrig bleibt, wenig — Elektricität enthält. Die Ursache dieser, wenn gleich sehr schwachen, Ladung ist wiederum in der Affinität des Zinks gegen den Sauerstoff zu suchen, wodurch die Sauerstoffatome gegen das Zink gekehrt und der Uebergang der — Elektricität vom Zink zum Wasserstoff erschwert wird, welche Kraft, da sie doppelt, an zwei Zinkplatten zugleich wirkt, sogar die Zersetzung von etwas ruhender Elektricität im Kupfer der zweiten Zelle veranlaßt. Mit der Zunahme der Plattenpaare und Zellen wirkt diese Kraft in immer größerer Intensität, so daß im äußersten Kupfer immer mehr + Elektricität frei gemacht wird, und sich im äußersten Zink immer mehr — Elektricität anhäuft.

Wird dagegen der aus zwei Plattenpaaren bestehende Apparat geschlossen (Taf. I Fig. 10), dann ist die galvanisch-chemische Wirkung in vollem Maaße möglich. Der Wasserstoff der Zelle 1 nimmt die — Elektricität auf, die ihm vom Zink der Zelle 2 durch das Kupfer der Zelle 1 zugeführt wird, und entwickelt sich an diesem; und der Wasserstoff der Zelle 2 nimmt vom Kupfer dieser Zelle die — Elektricität auf, die dieses vom Zink der Zelle 1 mittelst des Schließungsdrahts erhält. Da oben angenommen wurde, daß bei einem Plattenpaar die Kraft, welche die galvanisch-chemische Wirkung veranlaßt, größer ist, als die sich dieser Wirkung entgegensetzenden Hindernisse, so muß bei zwei Plattenpaaren und zwei Zellen diese die galvanisch-chemische Wirkung bedingende Kraftdifferenz doppelt so groß seyn, da hier zwei Zinkplatten zugleich, vermöge ihrer Anziehung zum Sauerstoff, nach derselben Richtung wirken. Die Folge hiervon muß seyn:

- 1) Daß in beiden Zellen gleichmäÙig die rein chemische Wirkung (in Vergleich mit einer Zelle) ab- und die galvanisch-chemische Wirkung zunimmt.

- 2) Dafs der erzeugte elektrische Strom, der sich durch den Schließungsdraht begiebt, kräftiger ist, und Hindernisse, die sich seinem Durchgange entgegen setzen, eher überwindet, also eine gröfsere Spannung besitzt.

Mit Vermehrung der Plattenpaare und Zellen müssen diese beiden Erfolge in immer gröfserem Maaße eintreten, die rein chemische Wirkung mufs bei geschlossener Kette am Ende beinah aufhören, und die Spannung des elektrischen Stroms einen solchen Grad erhalten, dafs er die Luft in Funken zu durchschlagen vermag.

Aus Faraday's trefflichen Untersuchungen geht hervor, dafs, wie grofs auch die Zahl der Plattenpaare sey, die durch den Schließungsdraht strömende Elektrizität nie ganz so viel Atome Wasser zu zersetzen vermag, als in derselben Zeit in einer einzigen Zelle des Apparats Atome Wasser zersetzt oder Atome Zink oxydirt werden; dafs also die Menge der durch den Schließungsdraht gehenden Elektrizität immer unter derjenigen bleibt, die durch Oxydation des Zinks in einer einzigen Zelle erzeugt werden würde, wenn nicht neben der galvanisch-chemischen Wirkung auch noch die rein chemische Wirkung stattfände; dafs sich jedoch mit Vermehrung der Plattenpaare die erhaltene Elektrizität immer mehr diesem Punkt nähert. Diese Erfahrung entspricht ganz der hier vorliegenden Theorie; denn wie viel Plattenpaare man auch verbinden möge, so kann doch immer nur die — Elektrizität der äufsersten Zinkplatte durch den Schließungsdraht zur äufsersten Kupferplatte übergeben; sämtliche in den übrigen Zellen entwickelte — Elektrizität gelangt nicht in den Schließungsdraht, sondern geht nur vom Zink zum Kupfer der nächsten Zelle über, um sich hier mit dem daselbst entwickelten Wasserstoff zu vereinigen. So viel Plattenpaare und Flüssigkeitsschichten, so viel getrennte Strömungen finden statt, und wenn man eine sich berührende Kupfer- und Zinkplatte an irgend ei-

einem Orte des Apparats trennt, und durch einen Schließungsdraht vereinigt, so erhält man in diesem dieselbe Strömung, wie in dem Schließungsdraht der Pole, und die beiden getrennten Platten können nun als die zwei Pole betrachtet werden. In jedem Theil des Apparats muß die Menge der von der Zinkplatte zur Kupferplatte strömenden Elektricität gleich groß seyn; denn wollte man z. B. annehmen, in einer mittleren Zelle finde eine stärkere galvanisch-chemische Wirkung statt, als in den zwei benachbarten Zellen, so würde einerseits der in der mittleren Zelle an das Kupfer tretende Wasserstoff nicht genug — Elektricität aus der Zelle rechts erhalten, und andererseits würde zum Kupfer der Zelle links mehr — Elektricität gelangen, als der daselbst angeschiedene Wasserstoff nöthig hat. Es reguliren sich daher die Wirkungen in den verschiedenen Zellen wechselseitig, so daß in allen die galvanisch-chemische Wirkung gleich groß ist. Der Nutzen der größeren Zahl von Plattenpaaren besteht also, wie bemerkt, darin, daß die galvanisch-chemische Wirkung immer mehr die Oberhand erhält über die rein chemische (oder wohl richtiger, wegen der Heterogenität des käuflichen Zinks, über die *örtlich* galvanisch-chemische), und daß dadurch die Menge der circulirenden Elektricität etwas vermehrt wird, jedoch *höchstens* bis zu dem oben angegebenen Punkte, und darin, daß die circulirende Elektricität mit um so größerer Kraft ihren Weg durchläuft und Hindernisse auf demselben überwindet, kurz eine um so größere Spannung besitzt, je mehr Zinkplatten zugleich, vermöge ihrer Anziehung zum Sauerstoff, die galvanisch-chemische Wirkung geltend zu machen suchen.

Als Extreme der durch chemische Elektricität wirkenden Apparate lassen sich einerseits Hare's *Dedegra*-tor und ähnliche Apparate, andererseits die Zamboni'sche oder sogenannte trockne Säule betrachten. Erstere, aus einem einzigen Plattenpaare von sehr großer Ober-

fläche bestehend, äufsern, wegen der grofsen Menge der circulirenden Elektricität alle die Wirkungen am auffallendsten, bei welchen der elektrische Strom keine Hindernisse auf seinem Wege zu überwinden hat, also keiner grofsen Spannung bedarf, wie dieses Faraday genügend auseinandergesetzt hat. Bei der Zamboni'schen Säule kann die Menge der Elektricität nur gering seyn, theils wegen der gewöhnlich nur geringen Oberfläche der einzelnen Plattenpaare, theils, und vorzüglich, wegen der geringen chemischen Wirkung, welche die kleine Menge Feuchtigkeit in den Papierscheiben auf das oxydirbare Metall ausübt; aber die grofse Zahl der Paare kann der entwickelten Elektricität eine grofse Spannung ertheilen. Ist die Säule nicht geschlossen, so tritt in längerer Zeit die oben auseinandergesetzte Anhäufung von Elektricität in den Polplatten ein, von geringer Menge, aber hinreichender Spannung, um bei der Schließung Funken zu geben. Der hierauf folgende Strom kann wegen der geringen chemischen Wirkung der wenigen Feuchtigkeit auf das Metall nur unbedeutend seyn.

Die Zersetzung der zusammengesetzten Flüssigkeiten durch einen galvanischen Strom erklärt sich nach den dargelegten Grundsätzen folgendermaßen:

Die der Zersetzung fähigen Flüssigkeiten sind wenigstens für elektrische Ströme von so geringer Spannung, wie sie durch Volta'sche Apparate von wenigen Plattenpaaren erzeugt werden, Isolatoren, und gestatten den Durchgang der Elektricität entweder gar nicht, oder, wie es durch Faraday's Versuche wahrscheinlich wird, gegen welche jedoch die neueren von Hrn. Andrews ¹⁾ sprechen, nur in sehr geringem Grade. Die Zersetzung ist zu erklären aus der Affinität der beiden Elektricitäten gegen die Bestandtheile der Flüssigkeit. Tauchen daher die zwei Polardrähte in Wasser, so verbindet sich die + Elektricität mit dem Sauerstoffatom des dem po-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXI S. 661.

sitiven Drahte zunächst liegenden Wasseratoms, und zu gleicher Zeit die — Elektricität mit dem Wasserstoffatom des dem negativen Drahte zunächst liegenden Wasseratoms. Es ist daher in den Zwischenräumen zwischen den beiden Polardrähten wiederum eine Uebereinanderschiebung der Atome anzunehmen, wie sie oben auseinandergesetzt ist. *Der elektrische Strom geht also nicht durch die Flüssigkeit, sie ist nur scheinbar leitend*, weil sie fortwährend die hinzuströmenden Elektricitäten absorbiert. Es geht in der zersetzwerdenden Flüssigkeit dasselbe vor sich, wie in jeder Zelle des Apparats, durch welche die — Elektricität ebenfalls nicht strömt, sondern durch die Verbindung mit dem Wasserstoff latent gemacht wird. Die Uebereinstimmung ist vollständig, wenn der positive Polardraht aus Zink besteht. Starre Verbindungen können für sich durch den galvanischen Strom deshalb nicht zersetzt werden, weil ihnen die Uebereinanderschiebbarkeit der Atome abgeht; nur in Berührung mit einer Flüssigkeit werden sie, nach H. Davy's Versuchen, ein wenig zersetzt. Viele Verbindungen sind, wie besonders Faraday zeigte, im starren Zustande weder Leiter noch zersetzbar; wenn sie aber durch Schmelzung Leiter werden, so werden sie auch alle (mit Ausnahme des Einfach-Jodquecksilbers) zugleich zersetzbar. Dieser Satz lässt sich nun umkehren: Wenn diese Verbindungen durch Schmelzung (welche die Uebereinanderschiebung möglich macht), durch Elektricität zersetzbar werden, so werden sie dadurch zugleich *scheinbar* Leiter. Zersetzungsfähigkeit ohne scheinbare Leitkraft wäre nicht denkbar. Flüssige Amalgama sind *wirkliche* Leiter, und können deshalb durch den elektrischen Strom, der ungehindert durch sie hindurchgeht, nicht zersetzt werden. Warum reines Wasser schwieriger zersetzbar ist, und also scheinbar schlechter leitet, als dessen Verbindungen mit verschiedenen Stoffen, möchte im Allgemeinen daraus zu erklären seyn, daß diese Stoffe,

auf eine freilich nicht weiter anzugebende Weise, die Uebereinanderschlebung der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome des Wassers erleichtern.

Es liegt kein Widerspruch darin, daß beim Zusammenbringen von Sauerstoff- und Wasserstoffgas sich unter den bekannten Bedingungen der Sauerstoff mit dem Wasserstoff und die $+$ Elektricität mit der $-$ Elektricität vereinigt, während umgekehrt durch den galvanischen Strom das Wasser in die beiden Gase zersetzt wird. Bei letzterem Vorgange kommt in Betracht, daß die beiden Elektricitäten durch einen schlechten Leiter getrennt sind, der ihre unmittelbare Vereinigung erschwert, und daß daher ihre wechselseitige Affinität nicht mit in Rechnung gebracht werden darf. Nimmt man z. B. an (Taf. I Fig. 1), die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff betrage 9, die der beiden Elektricitäten gegen einander 2, die der $+$ Elektricität zum Sauerstoff 5, die der $-$ Elektricität zum Wasserstoff 5, so betragen bei der Wasserbildung die ruhenden Affinitäten $5+5=10$, die trennenden $9+2=11$; und bei der Zersetzung des Wassers durch Elektricität betragen: die ruhende Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff 9, und die trennende $5+5=10$.

Besteht der positive Polardraht aus Zink, oder einem anderen sich unter diesen Umständen oxydirenden Metalle, so ändert sich die Erklärung des Vorganges dahin ab, daß sich die $+$ Elektricität der Säule mit der $-$ Elektricität ausgleicht, die aus dem sich oxydirenden Zink frei wird. Nimmt Tellur als negativer polarischer Leiter den Wasserstoff des Wassers auf, so ist eben so anzunehmen, daß sich die $-$ Elektricität der Säule mit der $+$ Elektricität vereinigt, die aus dem Tellur bei dessen Verbindung mit Wasserstoff frei wird. Da man nun andererseits anzunehmen hat, daß das Tellur bei seiner Verbindung mit Sauerstoff $-$ Elektricität an dessen $+$ Elektricität abgibt, so ist dieses doppelte Ver-

halten des Tellurs, daß es bald $+$, bald $-$ Elektrizität hergibt, im Allgemeinen aus der von Berzelius aufgestellten Ansicht zu erklären, nach welcher es nur einen absolut elektronegativen und einen absolut elektropositiven Stoff giebt, zwischen welchen die übrigen Stoffe in einer Reihe liegen, so daß ein mehr in der Mitte der Reihe liegender Stoff, wie z. B. das Tellur, bei seiner Verbindung mit Sauerstoff $-$ Elektrizität abgiebt, während seine $+$ Elektrizität in dem Telluroxyd gebunden bleibt, und bei seiner Verbindung mit Wasserstoff $+$ Elektrizität an dessen $-$ Elektrizität abgiebt, während die Hydrotellursäure die $-$ Elektrizität des Tellurs zurückhält. Hiernach beweist zugleich dieses Verhalten des Tellurs, daß es, nach dem gewöhnlichen Ausdrucke, elektronegativer ist als der Wasserstoff.

Wie mit der Zersetzung des Wassers, verhält es sich mit der Zersetzung der Wasserstoffsäuren, bei welchen die $+$ Elektrizität an das Radical, und die $-$ Elektrizität an den Wasserstoff tritt, und mit der Zersetzung der Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod u. s. w., wo sich die $+$ Elektrizität an letztere Stoffe, und die $-$ Elektrizität an das Metall begiebt; und eben so ist bei der Zersetzung der sauerstoffsäuren Metalloxyde anzunehmen, daß die Säure diejenige $+$ Elektrizität, und das Metalloxyd diejenige $-$ Elektrizität aufnimmt, welche diese Körper vor ihrer Verbindung enthalten, und während der Verbindung in Gestalt von Wärme verloren hatten.

Die Versuche H. Davy's, De la Rive's und Anderer haben auf das Bestimmteste gezeigt, daß die Bestandtheile einer Flüssigkeit (den Fall mit der Bittererde ausgenommen) einzig und allein an den Polardrähten frei werden, und sich erst von hier aus in die benachbarte Flüssigkeit vertheilen können. Diese Erfahrung entspricht völlig der hier gegebenen Erklärung.

Demgemäß durchdringt ein galvanischer Strom von

geringer Spannung nicht die Flüssigkeit, welche er zersetzt, sondern seine beiden Elektricitäten werden gleich beim Eintritt in die Flüssigkeit zum Freimachen der Bestandtheile derselben verbraucht. Bei stärkerer Spannung kann ein Theil der Elektricität die Flüssigkeit durchdringen, da sie kein so vollkommener Isolator zu seyn scheint, wie starre Isolatoren; aber dieser Theil trägt dann zur Zersetzung der Flüssigkeit nichts bei, sondern erzeugt Wärme.

Gegen die hier aufgestellte Ansicht, daß ein elektrischer Strom bloß in sofern zersetzend wirkt, als er nicht durch die Flüssigkeit hindurchgeht, sondern sogleich bei seinem Eintritt in dieselbe sich mit deren Bestandtheilen vereinigt, lassen sich Zweifel erheben, welche ich einzeln durchgehen und zu beseitigen suchen will.

1) Die Erfahrung von Porret, daß wenn das Wasser, in welches die zwei Polardrähte tauchen, durch eine senkrechte Blase in zwei Theile geschieden ist, die Flüssigkeit in der negativen Abtheilung zu-, in der positiven abnimmt, scheint den Durchgang des elektrischen Stroms vom $+$ Pol zum $-$ Pol zu beweisen, durch welchen das Wasser durch die Blase getrieben wird. Allein Schweigger ¹⁾ und Dutrochet ²⁾ haben bereits gezeigt, daß diese Erscheinung durch das Freiwerden von Alkali in der andern Abtheilung, und durch die daher rührende Endosmose hervorgebracht wird. Außerdem ist zu beachten, daß zu diesem Versuche Elektricität von größerer Spannung erforderlich ist, von welcher ein Theil die Flüssigkeit durchdringt. Sollte nun das Wasser die $+$ Elektricität besser leiten, als die $-$ Elektricität, so wird die Vereinigung beider am $-$ Polardraht erfolgen, und die durch das Wasser strömende $+$ Elektricität kann dann allerdings dieses mechanisch vor sich hertreiben.

1) Schweigger's Journal, Bd. XVI S. 383 und Bd. LVIII S. 6.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXVIII S. 361.

2) Wenn die zu zersetzende Flüssigkeit durch ein Metall (es sey dieß ein Draht oder eine Platte, die als Scheidewand dient) in zwei Theile getrennt ist, oder durch mehrere Metallstücke in drei und mehr Theile, so entwickelt sich bekanntlich das Sauerstoffgas nicht bloß am positiven Poldraht, sondern auch an denjenigen Flächen der Scheidewände, welche dem — Pol zugekehrt sind, und zwar wird, nach Faraday, in jeder Abtheilung gleich viel Sauerstoffgas entwickelt; und eben so, nur umgekehrt, verhält es sich mit dem Wasserstoffgas. Hiernach möchte es scheinen, daß ein Strom positiver Elektricität alle Abtheilungen der Flüssigkeit und alle Scheidewände durchdringt, und jedesmal beim Austritt aus dem Metall in die Flüssigkeit Sauerstoffgas entwickelt, und daß zu gleicher Zeit ein negativer Strom die Flüssigkeit und die Scheidewände in entgegengesetzter Richtung durchdringt, und jedesmal bei dem Austritt aus dem Metall in die Flüssigkeit den Wasserstoff frei macht. Aber diese gewöhnliche Ansicht widerspricht dem Wesen der beiden Elektricitäten, welche ein so großes Bestreben haben, sich zu vereinigen, und welche sich hier begegnen sollen, ohne irgend eine Vereinigung einzugehen, und mit ungeschwächter Kraft an einander vorbeigleiten sollen, um jene mehrfache Zersetzung zu bewirken. Erfolgte auch nur eine theilweise Vereinigung der sich begegnenden zwei Elektricitäten, so müßte in den dem — Pol zunächst liegenden Abtheilungen weniger Sauerstoffgas entwickelt werden, als am + Pol, wo der positive Strom noch seine ganze Stärke besitzt, und umgekehrt müßte es sich mit der Menge des Wasserstoffs verhalten, so daß in der Abtheilung am + Pol im Verhältniß zum Sauerstoff viel zu wenig Wasserstoff, und in der Abtheilung am — Pol im Verhältniß zum Wasserstoff viel zu wenig Sauerstoff frei werden müßte.

Wenn man dagegen annimmt, daß die Flüssigkeiten für schwächere Ströme Isolatoren sind, und sich die

+Elektricität des positiven Polardrahts sogleich mit dem zunächst liegenden Sauerstoff zu Sauerstoffgas, und die —Elektricität des negativen Polardrahts sogleich mit dem zunächst liegenden Wasserstoff zu Wasserstoffgas vereinigt, und daß eine Uebereinanderschlebung der Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome stattfindet, so läßt sich leicht einsehen, daß dann in jeder Scheidewand die ruhende Elektricität, d. h. Wärme in + und —Elektricität zerlegt werden muß, von welcher sich die erstere mit dem Sauerstoff, die letztere mit dem Wasserstoff vereinigt, die durch das Uebereinanderschleben in der Flüssigkeit an den beiden Flächen der metallischen Scheidewand frei werden. Aus dieser Erklärungsweise geht als nothwendige Folge hervor, daß in einer Abtheilung so viel Sauerstoffgas entwickelt werden muß, wie in der andern; und eben so in jeder Abtheilung gleich viel Wasserstoffgas; denn indem die vom Polardraht in die Flüssigkeit tretende +Elektricität eine gewisse Menge Sauerstoff frei macht, wird die entsprechende Menge Wasserstoff durch Uebereinanderschlebung an der zugekehrten Fläche der obersten Scheidewand frei, nimmt aus dieser die entsprechende Menge —Elektricität auf, wodurch eben so viel +Elektricität frei wird, als durch den Polardraht in die Flüssigkeit trat, und wodurch dann auf der andern Fläche der Scheidewand eben so viel Sauerstoffgas entwickelt wird, als am positiven Polardraht u. s. w., daß ferner diese öftere Unterbrechung der Uebereinanderschlebung und die Zerlegung der ruhenden Elektricität in den Scheidewänden einen gewissen Widerstand leisten, und mehr oder weniger die zersetzende Wirkung des elektrischen Stroms hemmen, sobald er eine geringere Spannung besitzt, wie die Versuche von De la Rive und Faraday zeigen, ist leicht zu begreifen; und eben so, daß, nach De la Rive, Scheidewände von Zink die zersetzende Wirkung weni-

ger hemmen, als Scheidewände von Kupfer, und diese weniger als die von Platin. Denn die Affinität der ersten Metalle, besonders des Zinks zum Sauerstoff, mit dem sie sich daher zu vereinigen bestreben, begünstigt die Uebereinanderschichtung.

Nach dieser Erklärungsweise muß allerdings angenommen werden, daß in den Scheidewänden, da ihre ruhende Elektrizität oder Wärme zerlegt, und zur Bildung von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verbraucht wird, eine Temperaturerniedrigung entsteht. Ein Versuch, den ich in dieser Hinsicht anstellte, hat diesen Schluß allerdings nicht bestätigt. Ich schmolz einen Platindraht in ein Luftthermometer ein, und tauchte dessen nach unten gebogene Enden in zwei mit Glaubersalzlösung gefüllte Gläser (Taf. I Fig. 12). Wurden nun die Polardrähte von einer aus 130 Plattenpaaren von 16 und mehr Quadrat Zoll Fläche bestehenden Volta'schen Säule des hiesigen physikalischen Cabinets, deren Benutzung mir mein geehrter Freund Müncke gestattete, in die beiden Flüssigkeiten getaucht, so erfolgte Erhitzung der Flüssigkeiten und ohne Zweifel auch des Platindrahtes, da das Thermometer beim jedesmaligen Eintauchen der Polardrähte augenblicklich stieg. Verdünnte Schwefelsäure oder Brunnenwasser statt der Glaubersalzlösung gab dasselbe Resultat.

Auch bei 10 Plattenpaaren von 1 Quadratfuß Fläche zeigte sich noch einige Erwärmung. Dieses Ergebniss läßt sich so erklären, daß, sobald die beiden Elektrizitäten eine etwas zu große Spannung haben, nur ein Theil derselben an die Bestandtheile der Flüssigkeiten tritt, und sie in Freiheit setzt, während der andere Theil die Flüssigkeiten durchdringt, und sich theils in ihnen, theils in dem dazwischen befindlichen Draht zu Wärme vereinigt, ohne mit der Zersetzung der Flüssigkeit irgend etwas zu thun zu haben. Zur sichern Entscheidung der

Frage käme es daher darauf an, nur etwa 4 bis 5 Plattenpaare von sehr großer Oberfläche, wie sie mir nicht zu Gebote stehen, anzuwenden.

3) De la Rive hat dadurch zu beweisen gesucht, daß die Elektrizität die Flüssigkeit durchströmt, daß er die zwei Drahtenden des Galvanometers in die der galvanischen Zersetzung dargebotene Flüssigkeit tauchte und Ableitung der Magnetnadel wahrnahm. Diese Thatsache erklärt sich jedoch gerade so wie die vorige; statt daß nämlich die Flüssigkeit durch ein Metall vollständig in zwei Theile geschieden ist, wie dieß oben der Fall war, ist sie durch die Drahtenden nur höchst unvollkommen getrennt. De la Rive hat bereits gezeigt, daß wenn eine metallische Scheidewand die Flüssigkeit nur unvollkommen trennt, an derselben auch immer Gasentwicklung stattfindet, nur in geringerem Grade. Eben so fand ich, daß die zwei Enden eines feinen Platindrahtes in eine solche Flüssigkeit zwischen den zwei Polardrähten eingetaucht, schnell mit Gasblasen bedeckt werden. Dasselbe muß also auch mit den Enden des Galvanometerdrahtes der Fall seyn, und die Ablenkung der Magnetnadel rührt hiernach von dem elektrischen Strom her, welcher in dem Galvanometerdraht durch Zerlegung seiner ruhenden Elektrizität erregt wird.

4) Nach De la Rive ¹⁾ erzeugt der elektrische Strom nicht bloß Wärme bei seinem Durchgang durch einen starren Leiter, sondern auch durch eine Flüssigkeit. Er giebt zu, daß wenn die Flüssigkeit nicht von porösen Körpern unterbrochen ist, nur in der Nähe der Polardrähte eine geringe Temperaturerhöhung wahrgenommen werde; wenn dagegen die Flüssigkeit durch Blasen in mehrere Zellen abgetheilt ist, oder wenn sie sich in einem baumwollenen Dichte befindet, und vorzüglich wenn sie im Stängel einer Pflanze enthalten ist, so tritt, nach De la Rive, eine Wärmeentwicklung selbst bis

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XV S. 257.

zum Sieden der Flüssigkeit ein. — Diese merkwürdige Thatsache erklärt sich theils daraus, daß Elektrizität von größerer Spannung angewandt wurde, von der ein Theil die Flüssigkeit durchdringt und sich zu Wärme vereinigt, theils vielleicht daraus, daß der Widerstand, welchen die feinen Zellen des organischen Gewebes der Uebereinanderschlebung der Atome entgegensetzen, eine Zerreißung desselben, und damit eine Temperaturerhöhung durch Reibung zur Folge haben könnte.

5) Endlich scheint besonders der Umstand für den Durchgang der Elektricitäten durch die zersetzterwende Flüssigkeit zu sprechen, daß, wenn sich die Polardrähte in Flüssigkeiten von verschiedener Natur befinden, welche durch ein feuchtes Medium mit einander verbunden sind, häufig Bestandtheile der Flüssigkeit des einen Pols zum andern Pol übergeführt werden. Allein die Ueberführung der Bestandtheile von einem Pole zum andern findet durchaus nicht in der Ausdehnung statt, wie man dieses zufolge der bisherigen Versuche anzunehmen berechtigt war. Bei diesen Versuchen waren nicht immer die Umstände beseitigt, welche auf mechanische Weise zur Ueberführung der Bestandtheile von einem Pole zum andern beitragen konnten, namentlich die Bewegung und Mischung der Flüssigkeiten durch die Gasentwicklung, die Ueberführung der einen Flüssigkeit zur andern durch gewöhnliche Haarröhrchenanziehung bei Anwendung von Amianth oder Baumwolle, und durch Endosmose bei Anwendung von Blasen.

Um diese Ueberführung der Bestandtheile von einem Pole zum andern zu beleuchten, stellte ich mehrere Versuche an. Hierzu diente eine Säule von 12 Plattenpaaren von Zink und Kupfer, von 4 Zoll im Quadrat, und da, wo mit destillirtem Wasser operirt wurde, von 50 1zölligen Plattenpaaren; mit Tuchscheiben, die mit sehr verdünnter Schwefelsäure getränkt waren. Die Einwirkung der Säule auf die Flüssigkeiten fand bei 0°

bis $+10^{\circ}$ statt, und dauerte 18 bis 24 Stunden. Als Gefäß für die Flüssigkeiten diente eine Schenkelröhre (Taf. I Fig. 11), von welcher jeder Schenkel 6 Zoll hoch und 3 Linien weit war. Der Schenkel, in welchen der $+$ -Draht tauchte, heiße *a*, der Schenkel des $-$ -Drahts *c*, und der verbindende Bogen, 1 Zoll vom unteren Theil eines jeden Schenkels einnehmend, *b*. Die Polardrähte bestanden aus Platin. Es wurde jedesmal die größte Vorsicht angewandt, daß weder durch zu rasches Eingießen, noch durch zu geringes specifisches Gewicht der in *b* befindlichen Flüssigkeit eine Mischung erfolgte, *weil sonst ganz verschiedene Resultate erhalten wurden*. Bei Beendigung des Versuches überzeugte ich mich durch die fortdauernde Gasentwicklung, daß die Säule während des ganzen Versuches gewirkt hatte.

Versuch 1. In *a* destillirtes Wasser, mit wenig Stockmalventinktur gefärbt, in *bc* schwefelsaures Natron. Zwischen dem schwefelsauren Natron und dem Wasser befindet sich eine 3 Linien hohe Schicht mit Wasser gewaschener Baumwolle, und das Wasser ist durch eine zweite Baumwollenschicht in zwei Hälften getheilt, in deren obere der positive Draht taucht. — Die Röthung des im Wasser enthaltenen Farbstoffs geht vom $+$ -Drahte aus, und erst nachdem die obere Hälfte des Wassers völlig geröthet ist, verbreitet sich die Röthung von da in die untere.

Versuch 2. In *ab* schwefelsaures Kali, in *c* destillirtes Wasser, beide durch eine 3 Linien dicke Schicht feuchter Baumwolle getrennt. — In *c* sammelt sich viel Kali.

Versuch 3. In *ab* concentrirte Lösung von salpetersaurem Kalk, in *c* destillirtes Wasser, behutsam darüber geschichtet, ohne Baumwolle. — An den $-$ -Draht setzt sich Kalk, das Wasser ist mit Kalk gesättigt und mit einer Haut von kohlensaurem Kalk bedeckt; an der Gränze zwischen Wasser und salpetersaurem Kalk sind

lange Nadeln von Kalkhydrat angeschossen. — Derselbe Erfolg tritt ein, wenn salpetersaurer Kalk und Wasser durch eine Schicht Baumwolle geschieden sind.

Versuch 4. Wie Versuch 3, jedoch das Wasser mit wenig Curcumatinktur gefärbt, und, wie bei Versuch 1, eine Schicht Baumwolle zwischen Salzlösung und Wasser, und eine Schicht in der Mitte des Wassers. — Auch hier röthet sich zuerst vom — Drahte aus die obere Abtheilung des Wassers, und von hier aus pflanzt sich allmählig die Röthung in die untere fort. — Hält das Wasser statt der Curcumatinktur Stockmalventinktur, so verhält es sich eben so mit der grünen Färbung.

Versuch 5. In *ab* concentrirte Bittersalzlösung, in *c* Wasser, behutsam über einander geschichtet. — Der — Draht bleibt blank; an der Gränze zwischen Wasser und Bittersalzlösung setzt sich eine dicke Schicht von Bittererde ab. Also ganz wie dieses Faraday gefunden hat.

Versuch 6. In *a* Salmiak, in *bc* schwefelsaures Natron durch eine Schicht Baumwolle vom Salmiak geschieden. — In der Flüssigkeit *a* findet sich Schwefelsäure, aber in der Flüssigkeit *c* kein Ammoniak.

Versuch 7. In *a* Salmiak, in *b* Kochsalz, in *c* schwefelsaures Natron. — Nach 24 Stunden findet sich in *a* keine Spur Schwefelsäure und in *c* keine Spur Ammoniak.

Versuch 8. In *a* Kochsalz, in *b* salzsaurer Kalk, in *c* salpetersaures Ammoniak. — In der Flüssigkeit von *a* läßt sich keine Salpetersäure, aber wohl Chlorsäure auffinden.

Versuch 9. In *a* Salmiak, in *b* Vitriolöl, in *c* phosphorsaures Natron. — Die Flüssigkeit in *a* zeigt beim Vermischen mit salzsaurem Kalk und Ammoniak keinen Gehalt an Phosphorsäure, und die Flüssigkeit in *c* ist völlig frei von Ammoniak.

Versuch 10. In *a* salpetersaurer Kalk, in *b* salpe-

tersaures Natron, in *c* Salmiak. — Die Flüssigkeit in *a* trübt sich nicht im geringsten mit Silberlösung, und die in *c* nicht mit kleesaurem Kali.

Versuch 11. In *ab* salpetersaures Bleioxyd, in *c* zu unterst eine 1 Zoll hohe Schicht Baumwolle mit Salpetersäure befeuchtet, darauf Salpeterlösung. — Am + Draht hat sich viel Bleihyperoxyd ausgesetzt, aber am — Draht keine Spur Blei.

Versuch 12. In *a* salpetersaures Bleioxyd, in *b* Salpeter, in *c* Salmiak. — Der + Draht ist mit Bleihyperoxyd bedeckt; die Flüssigkeit von *a* hält keine Spur Chlor; der — Draht ist frei von Blei.

Versuch 13. In *ab* concentrirte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, in *c* Salmiak. — Die Flüssigkeit in *a* zeigt sich frei von Chlor; der — Draht theilt kochender Salpetersäure kein Kupfer mit.

Versuch 14. In *a* Kupfervitriol, in *b* schwefelsaures Natron, dem durch etwas Schwefelsäure ein größeres specifisches Gewicht ertheilt ist, in *c* Salmiak. — Die Flüssigkeit in *a* hält kein Chlor; der — Draht ist völlig frei von Kupfer.

Versuch 15. In *a* salpetersaures Kupferoxyd, in *b* salpetersaurer Kalk, in *c* Salmiak. — Dasselbe Resultat.

Versuch 16. In *a* salpetersaures Silberoxyd, in *c* schwefelsaures Kali. — Der + Draht ist mit Silberhyperoxyd bedeckt; die Flüssigkeit in *a* zeigt sich beim Vermischen mit salpetersaurem Baryt frei von Schwefelsäure; der — Draht theilt kochender Salpetersäure keine Spur Silber mit.

Die so eben erzählten Versuche machen die Angaben von Davy und Anderen, daß Stoffe von einem Pol zum andern selbst in dem Falle übergeführt werden, wenn die mit den Polardrähten in Berührung stehenden Flüssigkeiten durch eine andere Flüssigkeit getrennt sind, höchst zweifelhaft, und lassen vermuthen, daß bei den

früheren Versuchen mechanische Mischung der Flüssigkeiten im Spiele war. Auch sind meine Versuche mit der Theorie von De la Rive unverträglich, nach welcher die aus den beiden Polardrähten in die Flüssigkeit übertretenden Elektricitäten deren einen Bestandtheil frei machen und den andern binden, und zum andern Pol überführen sollen, weil dann z. B. das Chlor des am — Pol befindlichen Salmiaks sogleich zum + Pol hätte übergeführt werden müssen, und umgekehrt das Blei oder Kupfer vom — Pol zum + Pol. Dagegen sind die meisten dieser Versuche aus der oben vorgetragenen Theorie, daß die Elektricitäten gleich am Ort des Eintritts Verbindungen mit den Bestandtheilen der Flüssigkeit eingehen, und eine Uebereinanderschichtung der Atome von einem Pol zum andern veranlassen, leicht erklärlich. Untersuchen wir beispielsweise einen der Versuche, in welchen drei Flüssigkeiten angewendet wurden, nämlich Versuch 15, wo sich am + Pole salpetersaures Kupferoxyd, in der Mitte salpetersaurer Kalk, und am — Pole Salmiak befindet. Hier vereinigt sich die + Elektricität mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds und mit der Salpetersäure, und setzt sie somit in Freiheit; das durch Uebereinanderschichtung an der Gränze zwischen salpetersaurem Kalk frei werdende Kupfer vereinigt sich hier mit dem Sauerstoff des Kalkes und der Salpetersäure des Kalksalzes; somit wird durch weitere Uebereinanderschichtung an der Gränze zwischen dem Kalksalze und dem Salmiak Calcium ausgeschieden, welches sich hier mit dem Chlor des Salmiaks vereinigt, während am — Pol der Wasserstoff der Salzsäure und das Ammoniak des Salmiaks, mit der eintretenden — Elektricität vereinigt, frei gemacht werden.

Einige andere der oben erzählten Versuche bieten der Erklärung nach meiner Theorie etwas mehr Schwierigkeit dar. Beim Versuche 5, wo sich am + Pol Bittersalz und am — Pol Wasser befindet, kann man ent-

weder annehmen, daß die $+$ Elektricität aus dem Bittersalz die Schwefelsäure und den Sauerstoff der Bittererde in Freiheit setzt, und die $-$ Elektricität den Wasserstoff des Wassers, und daß dann an der Gränze zwischen beiden Flüssigkeiten das durch Uebereinanderschichtung dahin gelangte Magnium des Bittersalzes mit dem durch Uebereinanderschichtung dahin gelangten Sauerstoff des Wassers zu Bittererde zusammentreten, die, als fast unlöslich in Wasser, sich daselbst ausscheidet. Oder man kann annehmen, daß am $+$ Pole neben der Schwefelsäure nicht der Sauerstoff der Bittererde, sondern der des Wassers frei wird, dessen Wasserstoff sich dann an der Gränze der Flüssigkeiten mit dem dahin gelangten Sauerstoff verbindet, während die Bittererde daselbst unverbunden übrig bleibt. Bei beiden Erklärungsweisen bleibt die Schwierigkeit, daß, während am $-$ Pol bloß Wasserstoffgas entwickelt wird, am $+$ Pol, aufser der entsprechenden Menge von Sauerstoffgas, zugleich Schwefelsäure frei wird, zu deren Bestehen für sich ebenfalls eine gewisse Menge $+$ Elektricität erforderlich ist. Dieser entspricht die Menge von $-$ Elektricität, deren die an der Gränze frei werdende Bittererde zu ihrem Bestehen bedarf, und es dürfte hiebei anzunehmen seyn, daß die erforderliche $-$ Elektricität genöthigt wird, durch das Wasser bis zur Bittererde zu strömen, da die Bittererde als fast unlöslich in Wasser nicht durch dieses zum $-$ Polardraht zu gelangen vermag.

Bei den Versuchen 2, 3 und 4 endlich scheidet sich die Basis (Kali, oder Kalk) weil sie in Wasser löslich ist, nicht an der Gränze zwischen Wasser und Salz aus, sondern gelangt durch das Wasser bis zum $-$ Polardraht, und wird hier viel eher bemerklich, als in dem das Salz zunächst berührenden Wasser. Dieses beweist eine Anziehung der $-$ Elektricität zur Basis selbst in die Ferne, durch das Wasser hindurch, auf ähnliche Weise, wie ein elektrisirter Conductor durch die umgebende Luft hin-

hindurch auf kleine Körper anziehend wirkt, ohne doch die Luft zu durchbrechen; und wenn einerseits die Elektrizität der Volta'schen Säule eine viel geringere Spannung hat, als die des Conductors, so ist anderseits die wässrige Flüssigkeit kein so vollkommener Isolator, wie die Luft. Dieselbe Bewandtniß hat es mit Versuch 1, wo sich die Schwefelsäure durch das Wasser hindurch an den $+$ Pol begiebt.

Schließlich wage ich es, der Beurtheilung der Physiker eine mit den hier vorgetragenen Ansichten übereinstimmende Erklärung der thermo-elektrischen Erscheinungen vorzulegen. Hierzu ist es nöthig, eine Beleuchtung der merkwürdigen Versuche von Peltier voranzuschicken. Peltier fand, daß, wenn der Schließungsbogen eines Volta'schen Apparats aus einem Stück Wismuth und einem Stück Antimon besteht, die zusammen gelöthet sind, die Löthstelle heiß wird, wenn das Antimon mit dem $+$ Pol und das Wismuth mit dem $-$ Pol verbunden wird, und kalt bei entgegengesetzter Anordnung ¹⁾. Hieraus scheint hervorzugehen, daß ein Metall die eine Elektrizität besser leitet als die andere, daß namentlich das Antimon die $+$ Elektrizität besser leitet, als die $-$ Elektrizität, und das Wismuth die $-$ Elektrizität besser, als die $+$ Elektrizität. Steht daher das Antimon mit dem $+$ Pole in Berührung, so geht die $+$ Elektrizität ohne Schwierigkeit durch das Antimon bis zur Löthstelle, findet hier aber an dem Wismuth ein Hinderniß für den weiteren Durchgang; eben so gelangt die $-$ Elektrizität leicht durch das Wismuth bis zur Löthstelle. In dieser geht daher die Verbindung der beiden Elektrizitäten vor sich, und damit Wärmeerzeugung. Steht dagegen das Wismuth mit dem $+$ Pol in Verbindung und das Antimon mit dem $-$ Pol, so wird die $+$ Elektrizität bei ihrem Eintritt in das Wismuth aufgehalten, die $-$ Elektrizität bei ihrem Eintritt in das An-

1) Vergl. Ann. Bd. XXXXIII. S. 324.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXXIV.

timon; es zerlegt sich deshalb wahrscheinlich die ruhende Elektricität oder Wärme in der Löthstelle; ihre — Elektricität strömt durch das Wismuth, da es ein guter Leiter für dieselbe ist, ohne Schwierigkeit zum + Pol, und ihre + Elektricität mit gleicher Leichtigkeit durch das Antimon zum — Pole. Während somit an den den Polen zugekehrten Enden des Wismuth- und des Antimonstabes Wärme zusammengesetzt wird, entsteht in der Löthstelle, welche die hierzu erforderliche Elektricität liefert, Kälte. — Ferner fand Peltier, dafs, wenn der + Pol mit einem Zinkstabe und der — Pol mit einem Kupferdrath verbunden ist, an der Vereinigungsstelle des Kupfers mit dem Zink die stärkste Wärme erzeugt wird. Hieraus ist wiederum zu schliessen, dafs das Zink relativ die + Elektricität und das Kupfer relativ die — Elektricität besser leitet, daher beide Ströme an der Gränze beider Metalle sich zu Wärme vereinigen. Nehmen wir demgemäfs vor der Hand an, dafs Antimon und Zink relativ bessere Leiter für die + Elektricität sind, und Wismuth und Kupfer für die — Elektricität; und erforschen wir nach dieser Voraussetzung die Ursache der thermoelektrischen Ströme. Ist ein Metalldraht an seinen beiden Enden mit dem Galvanometer verbunden, und wird er in der Mitte erhitzt, so erfolgt kein elektrischer Strom; dieser tritt aber ein, wenn man den Draht in zwei Theile theilt, das eine Ende erhitzt, und dann an das kaltgebliebene andrückt. Ist das Metall Wismuth, Silber, Platin, Kupfer u. s. w., so geht hierbei die + Elektricität vom heifsen Ende unmittelbar zum kalten über; ist es dagegen Antimon, Eisen oder Zink, so strömt die + Elektricität vom heifsen Ende durch das Galvanometer zum kalten. Je nach den Metallen ist die Strömung verschieden stark; sie ist beim Wismuth am stärksten nach der einen, beim Antimon nach der andern Richtung. Bringt man endlich in den Kreis des Galvanometers Wismuth, mit Antimon oder Kupfer zusammengelöthet, und erhitzt die Löthstelle, so geht von dieser die + Elektricität durchs

Antimon oder Kupfer, die — Elektricität durchs Wismuth zum Galvanometer.

Diese Erscheinungen lassen sich folgendermaßen deuten. Aus den Peltier'schen Versuchen wurde so eben gefolgert, daß Antimon und Zink die + Elektricität besser leiten, als die — Elektricität, und umgekehrt das Wismuth und Kupfer die — Elektricität besser, als die + Elektricität; eben so wie Wismuth, nur in geringerem Grade, verhalten sich wahrscheinlich Silber, Platin und die übrigen Metalle, welche Nobili zu den positiven thermoelektrischen zählt. Es ist ferner bekannt, daß die Leitungsfähigkeit eines Metalls für Elektricität durch Erwärmung abnimmt, und es ist als wahrscheinlich anzunehmen, daß diese Verminderung der Leitkraft verhältnißweise für diejenige Elektricität am meisten beträgt, welche ohnehin von dem gegebenen Metalle am wenigsten gut geleitet wird. Wird nun Wärme in einem Theile eines Metalls angehäuft, so strebt sie sich in demselben gleichförmig zu verbreiten, vermag es jedoch als Ganzes nur langsam. Dagegen würden ihre Bestandtheile, die beiden Elektricitäten, den Metallbogen rasch durchströmen, und wenn sie sich nach entgegengesetzten Richtungen durch ihn bewegen, sich in dessen kälterem Theile wieder zu Wärme ausgleichen können. Ist jedoch ein homogener zusammenhängender Metallbogen an einem Punkte erhitzt, und nimmt von diesem aus die Wärme nach beiden Seiten gleichmäßig ab, so ist kein Grund vorhanden, warum sich vom erhitzten Punkte aus die + Elektricität nach der einen, die — Elektricität nach der andern Richtung durch den Bogen bewegen soll, und es zeigt sich keine elektrische Strömung. Nimmt dagegen vom erhitzten Punkte aus die Wärme nach der einen Seite hin allmähig, nach der andern Seite hin plötzlich ab, indem hier das erhitzte Ende an ein kaltes gedrückt wird, so wird sich vom erhitzten Punkte aus diejenige Elektricität unmittelbar gegen das kalte Ende be-

wegen, welche von dem gegebenen Metalle relativ schlechter geleitet wird, weil sie nach der andern Seite hin, wo das Metall eine längere Strecke warm und deshalb schlechter leitend ist, einen gröfseren Widerstand findet, als die andere Elektrizität, welche von dem gegebenen Metalle obnehin besser geleitet wird. Daher geht bei Wismuth, Silber, Kupfer, Platin und den meisten übrigen Metallen die $+$ Elektrizität vom erhitzten Ende unmittelbar zum kalten, dagegen bei Antimon, Eisen und Zink, welche die $+$ Elektrizität relativ besser leiten, als die $-$ Elektrizität, vom heifsen Ende in das Galvanometer, während die $-$ Elektrizität vom heifsen Ende aus unmittelbar ins kalte und von da ins Galvanometer strömt. Sind ferner Wismuth und Antimon zusammengelöthet, von welchen ersteres die $+$, letzteres die $-$ Elektrizität schlecht leitet, so mufs von der erhitzten Löthstelle aus die $+$ Elektrizität durchs Antimon, die $-$ Elektrizität durch Wismuth nach dem Galvanometer zu gehen. Wiewohl Kupfer und Wismuth zu derselben Reihe, nämlich zu den positiv thermo-elektrischen Metallen gehören, so ist doch die elektrische Strömung bei Wismuth viel stärker, wahrscheinlich, weil es ein relativ noch schlechterer Leiter für $+$ Elektrizität ist, als das Kupfer, besonders in der Hitze, und deshalb geht, wenn Kupfer und Wismuth zusammengelöthet sind, die $+$ Elektrizität von der erhitzten Löthstelle aus durchs Kupfer, die $-$ Elektrizität durchs Wismuth. Bei den Versuchen von Andrews (Poggendorff's Annal. Bd. XLI. S. 164) ist allerdings das heifse Platin vom kälteren durch die nicht leitende geschmolzene Boraxkugel getrennt. Vielleicht zerlegt sich hier die in dieser Kugel angehäuften Wärme, die $+$ Elektrizität durch den kälteren, die $-$ Elektrizität durch den heifseren Platindrath aussendend, wobei etwa innerhalb dieser flüssigen Masse Bewegungen eintreten, welche es möglich machen, dafs die $+$ Elektrizität an den einen, und die $-$ Elektrizität an den anderen Drath gelangen kann;

und ähnlich möchte es sich mit Nobili's Versuchen verhalten (Schweigger's Journal Bd. LIII. S. 275), wo zwei Platinstreifen, durch ungleich erhitztes Wasser getrennt, einen elektrischen Strom erzeugen.

II. *Versuch einer Theorie des Galvanismus; von G. Th. Fechner.*

Wenn eine Zinkplatte und eine Kupferplatte in eine Nähe zu einander gebracht werden, welche für unsere Sinne Berührung scheint (Molecularnähe, Berührungsnähe), so entsteht, durch einen unbekannten Einfluß dieser Nähe, folgender Proceß:

Ein Antheil negativer Elektricität des Zinks und ein Antheil positiver Elektricität des Kupfers vereinigen sich in dem kleinen Zwischenraume beider Platten ¹⁾, und lassen dadurch beide Platten respectiv mit den entgegengesetzten Elektricitäten geladen zurück.

Es wäre möglich, daß selbst bei einer nicht unmerklich kleinen Entfernung beider Platten dieser Proceß schon merklich zu werden begann. Dann würde sich hieraus der Funke, der schon vor völliger scheinbarer Berührung der Glieder eines einfachen Elektromotors eintritt, aus den sich im Uebergange neutralisirenden Elektricitäten erklären.

Bis jetzt ist diese Annahme durch die Erfahrung

1) Gewöhnlich nimmt man an, beide Elektricitäten gingen respectiv auf die entgegengesetzten Platten über; allein warum sollten sie sich unterwegs nicht vereinigen? Es ist ein analoger Fall, als bei der Ladung der Körper durch den elektrischen Funken, wo ebenfalls nur scheinbar von einem Körper Elektricität auf den anderen übergeht. Freilich steht noch die Annahme frei, die Elektrisirung beider Platten erfolge durch Zersetzung der zwischen den Platten vorhandenen natürlichen Elektricität.