XXV.

Ueber die elektrochemische Theorie.

Von

Becquerel.

(*Ann. de chim. et de phys.* XXVII, 1.)

Wenn die Principien, welche einer Theorie zu Grunde liegen noch der Gegenstand eines Streits sind, und wenn neue Entdeckungen sie täglich mehr aufklären, so ist es angemessen dieselben von Zeit zu Zeit einer neuen Erörterung zu unterwerfen, um zu erfahren ob sie festgehalten oder modificirt werden müssen. Diess ist auch der Zweck der vorliegenden Abhandlung über die elektrischen Wirkungen, welche in den chemischen Erscheinungen und in der Berührung der Körper im Allgemeinen ihren Grund haben, und welche von einer der grössten wissenschaftlichen Notabilitäten benutzt worden sind, um den elektrischen Zustand der Atome vor und nach ihrer Vereinigung und demzufolge die Identität der Verwandtschaftskraft und der elektrischen Kraft darzuthun. Diese Frage hat mich seit 30 Jahren unablässig beschäftigt, und zwar unter dem experimentellen Gesichtspunkte und ohne alle vorgefasste Meinung über die Natur der Atome.

Ich will zunächst die elektrochemische Theorie kurz darlegen, so wie ich sie in meinem *Traité experimental de l'électricité et du magnétisme t. VI, 333* entwickelt habe, damit man meinen Antworten auf die derselben gemachten Einwürfe besser folgen könne. Hängt die Einwirkung der heterogenen Theilchen bei den chemischen Wirkungen, so wie die der gleichartigen Theilchen bei der Aggregation von elektrischen Kräften oder von den Materien eigenthümlichen unbekannten Kräften ab? Dies ist eine Frage, welche die Chemiker und Physiker seit mehr als 40 Jahren beschäftigt. Sie ist zuerst von Davy angeregt worden; Berzelius hat sie zur Grundlage seiner elek-

trochemischen Theorie gemacht; Ampère hat sie unter einem anderen Gesichtspunkte betrachtet, mehrere Chemiker endlich haben sie bestritten und durch Erörterung der Thatsachen auf ihren wahren Werth zurückgeführt. Davy entwickelte in seiner Baker'schen Vorlesung vom 20. Nov. 1806 (Phil. Transact. 1807) seine Ansichten über die Beziehungen, welche seiner Meinung nach zwischen der Verwandtschaft und den elektrischen Kräften bestehen sollten. Unter den Substanzen, welche sich chemisch verbinden, sagt er, zeigen alle diejenigen deren chemische Energie bekannt ist, entgegengesetzte elektrische Zustände bei der gegenseitigen Berührung und setzt man eine vollkommen freie Beweglichkeit ihrer Theilchen voraus, so müssen sie sich vermöge ihrer elektrischen Gegensätze einander anziehen. Denkt man sich zwei Körper deren Moleküle sich in entgegengesetzt elektrischen Zuständen befinden und nimmt an, dass diese Zustände hinlänglich gesteigert sind um ihnen eine grössere gegenseitige Anziehung zu ertheilen als die der Aggregation ihrer eigenen Theilchen ist, so bilden sie eine Verbindung die mehr oder weniger innig sein wird, je nachdem die entgegengesetzten Kräfte mehr oder weniger sich im Gleichgewichte befinden, und diesem Gleichgewichte wird die Veränderung der Eigenschaften entsprechen.“ Zugleich wird Vereinigung der beiden entgegengesetzten Elektricitäten und Wärmeentwicklung stattfinden, welche das Resultat der Ausgleichung ist.

Berzelius, welcher diese Theorie angenommen hat, betrachtet die Elektricität als eine ätherische Flüssigkeit von unbekannter Natur, welche allgemein verbreitet ist, alle Körper mit derselben Leichtigkeit durchdringt, wie das Licht eine Glasplatte und sich unter gewissen Umständen in zwei Stoffe von entgegengesetzten Eigenschaften theilen kann, welche keine Analogie mit der Materie haben, von welcher sie aber auch keine Eigenschaft ist, schon deshalb nicht, weil sie von einem Körper auf den andern übergehen kann. Indem er die Unabhängigkeit von Elektricität und Materie anerkennt, nimmt er doch eine innige Beziehung zwischen beiden an. Berzelius hat endlich die Atome mit kleinen elektrischen Säulen verglichen, analog den Turmalinen, welche durch die Wärme Polarität annehmen, wobei er zugleich annimmt, dass beide Pole ungleiche Intensität haben können. Er lässt demzufolge die Verbindung der heterogenen

Atome von der anziehenden Wirkung der ungleichnamigen Pole abhängen, deren elektrischer Zustand durch die Wärme erhöht war. Ich werde auf diese Polarität zurückkommen.

Ampère vermuthete, dass die Atome eine eigenthümliche Elektricität besitzen, deren Art von der Rolle abhängt, welche sie in den Verbindungen spielen, und die sie nicht verlieren können ohne zugleich aufzuhören zu existiren. Er glaubt, dass diese Elektricität versteckt sei durch eine Atmosphäre entgegengesetzter Elektricität, so lange sie nicht in eine Verbindung eingehen. Er nimmt an, dass der Wasserstoff, die Alkalien und die Oxyde elektropositiv, der Sauerstoff und die Säuren elektronegativ seien.

Ehe ich diese Systeme bespreche, will ich an die Hauptthatfachen erinnern, welche eine Beziehung zwischen der Affinität, der Aggregationskraft und der elektrischen Kraft feststellen. Spaltet man mit angemessener Vorsicht einen Krystall aus einer die Elektricität schlecht leitenden Substanz, so erhält jeder der getrennten Theile einen Ueberschuss an entgegengesetzter Elektricität, welcher von der Zerstörung der Aggregation herrührt. Macht man den Versuch im Dunkeln, besonders mit Glimmerblättern, so bemerkt man schwaches Leuchten, welches von der Wiedervereinigung des grössten Theiles der entwickelten Elektricitäten herrührt. Unter denselben Umständen geben die krystallisirten Leiter keine Elektricität, weil die sich entwickelnden Elektricitäten sich sogleich wieder vereinigen, ehe sie eine hinreichende Tension erlangt haben, um Licht zu entwickeln. Beim Reiben rührt die Entwicklung der Elektricität von einer Störung in der Gleichgewichtslage der Moleküle her, die Oberflächen, deren Theilchen die grösste Biegsamkeit besitzen, haben eine Neigung negative Elektricität anzunehmen, während die, deren Theilchen sich minder leicht verschieben lassen, gewöhnlich positive Elektricität annehmen. Ich sage, gewöhnlich, weil sich kein allgemeines Gesetz über diese Resultate aussprechen lässt, da sie bisweilen von Ursachen abhängen, die sich aller Untersuchung entziehen. Der Druck bringt ähnliche Wirkungen hervor, die um so deutlicher sind, je mehr die Oberflächen an einander haften. Wenn man sie dann trennt, so entsteht eine Art von Spaltung und folglich eine elektrische Wirkung, der bei der Spaltung entstehenden analog. Man sieht also, dass bei der Zerstörung der

Molekularattraktion Elektrizität entwickelt wird. Andererseits, wenn ein leitender isolirter Körper der Wirkung durch den Einfluss eines elektrisirten Körpers unterworfen wird, so wird eine ausserordentlich geringe Menge seiner natürlichen Elektrizität zersetzt, die dabei freiwerdenden beiden Elektrizitäten verbinden sich sogleich wieder, wenn der elektrisirte Körper erstarrt. Diese Wirkung ist um so energischer, je besser der erste Körper leitet, je stärker die Tension des letztern ist, und je mehr die Körper einander genähert werden. Zugleich werden die Kräfte welche die Moleküle vereinigen, geschwächt, und zwar um so mehr, je grösser die vertheilende Wirkung ist; diess kann bis zur Trennung derselben sich steigern. Die zersetzende Wirkung der Säule ist ein Beispiel dieser Art, und der Blitz, wenn er Körper trifft, bietet deren sehr viele. Die oben angeführten allgemeinen That-sachen zeigen schon die Beziehungen zwischen den chemischen und den elektrischen Kräften und weisen die Existenz der beiden Elektrizitäten in den Molekularzwischenräumen der Körper nach, so wie deren Austreten, wenn das natürliche Gleichgewicht der Moleküle durch mechanische oder vertheilende Wirkungen gestört wird.

Diese Menge von Elektrizität, welche in den Zwischenräumen des Körpers enthalten ist und zur Constitution des Körpers wesentlich gehört, gestattet uns eine Vorstellung von dem Grade der Kraft, vermöge deren die Affinitäten die heterogen Atome bei der Berührung festhalten können. Ich gehe über zu der Beziehung zwischen Elektrizität und Wärme. Sobald die Wärme sich durch einen geschlossenen metallischen Bogen bewegt und sie einem Hindernisse begegnet, welches sich ihrer freien Fortbewegung entgegenstellt, so entsteht eine *Elektricitätsentwicklung*, welche durch die Erzeugung eines elektrischen Stromes wahrnehmbar wird, dessen Richtung anzeigt, dass die positive Elektrizität in der Regel das Hinderniss überwindet. Es scheint demnach als ob die Wärme, wenn sie sich in einem Körper nicht frei fortpflanzen kann, sich in zwei Elemente, in negative und in positive Elektrizität zersetze.

Wenn andererseits das elektrische Fluidum in einem Körper circulirt und ein Hinderniss seinem Durchgange sich entgegen-setzt, so erzeugt sich Wärme an dem Orte selbst, wo der Wi-

derstand stattfindet. Dies zeigt eine gegenseitige Abhängigkeit zwischen beiden Agentien.

Da aber die Wärme, indem sie die Körper ausdehnt, eine beginnende Spaltung bewirkt und folglich eine Entwicklung von Elektricität, so geben die beiden freigewordenen Elektricitäten, indem sie sich wieder verbinden, wenn die Körper schlechte Leiter sind, Lichterscheinungen welche Analogie haben mit der unter denselben Umständen erzeugten Phosphoreszenz, oder wenn sie Leiter sind, elektrische Ströme, wie z. B. Wismuth, Antimon, Eisen u. s. w.

Diese mehr oder minder unmittelbare Wiedervereinigung der beiden Elektricitäten findet auch statt wenn man krystallisirte schlecht leitende Körper in einem Achatmörser zerreibt, da die Lamellen, von welchen die einen positive, die anderen negative Elektricität besitzen, immer in Berührung sind.

In einigen regelmässig krystallisirten Körpern, wie Turmalin, Topas u. s. w. bewirkt die Wärme eine Vertheilung der Elektricität wie in den elektrischen Säulen: diese Krystalle besitzen alsdann Polarität, welche jedoch nur vorhanden ist, insofern die Temperatur zunimmt oder abnimmt; aber sie verschwindet sobald die Temperatur stationär ist. In diesem Falle ist die elektrische Wirkung das Resultat der Ausdehnung oder Zusammenziehung der Moleküle.

Man kann demnach die elektrischen Eigenschaften der Atome nicht mit denen des Turmalins vergleichen, da im letztern diese Eigenschaften nur vorübergehend sind, während sie nach Berzelius's Ansicht, in den Atomen durch die Wärme immer erhöht werden müssten, die Temperatur möge stationär sein oder nicht.

Die Erfahrung lehrt uns auch, dass die Wärme sich durch eine Reihe von Zersetzungen und Wiedervereinigungen des natürlichen Fluidums in den Körpern fortzupflanzen scheint, die so vor sich gehen, dass das Theilchen, welches sich zuerst erhitzte, an der Wärmequelle positive Elektricität annimmt und ihr negative Elektricität zuführt; dieses Theilchen verhält sich zu dem nächstfolgenden wie die Wärmequelle zu dem ersten sich verhielt und so fort, bis die Temperatur in allen Theilen des Körpers dieselbe geworden ist. Da nun die Wärme sich in den Körpern durch Strahlung von Molekül zu Molekül fortbewegt,

so wird man veranlasst zu glauben, dass auch diese Strahlung durch eine Reihe von Zersetzungen und Wiedervereinigungen des natürlichen Fluidums erfolge.

Endlich zeigen auch die thermoelektrischen Erscheinungen in geschlossenen metallischen Bögen einige Beziehungen zwischen der Wärme und der Elektricität, an welchen das Leitungsvermögen und die specifische Wärme Theil nehmen.

Davy hat, wie angegeben, zuerst die Ansicht ausgesprochen, dass die Wärme durch Vereinigung der beiden Elektricitäten erzeugt werde. Er suchte dies zu beweisen durch seinen merkwürdigen Versuch über die im leeren Raume stattfindende Licht- und Wärmeentwicklung bei der Entladung einer sehr starken Säule zwischen zwei Kohlekegeln; da aber die beiden Elektricitäten in diesem Versuche materielle Theilchen mit sich fortführen, so weiss man nicht, bis zu welchem Punkte diese letzteren an der Erzeugung der Licht- und Wärmeerscheinungen Theil haben. Es könnte in der That der Fall sein, dass die Elektricität vermöge ihrer ungeheuren Geschwindigkeit diesen Theilchen eine solche Vibrations-Geschwindigkeit ertheilte, dass sie eine ungeheuere Menge von Wärme und Elektricität entwickelten. Ausserdem darf man niemals vergessen, dass die Elektricität, wenn sie von einem Körper zu einem andern übergeht, stets Materie fortführt und dass, wenn die dazwischen befindlichen Mittel oder die Leiter ihr solche nicht liefern, die Licht- und Wärmewirkungen aufhören und die Elektricität im Zustande der Diffusion entweicht. Diess geschieht im leeren Raume über Quecksilber und anderen nicht merklich verdampfbaren Flüssigkeiten.

Um die Beziehungen, welche zwischen der Wärme und der Elektricität stattfinden, zusammenzufassen, führe ich hier die beiden Gesetze an, welchen die Entwicklung der Wärme beim Durchgange der Elektricität durch metallische Drähte folgt.

Erstes Gesetz. Welches immer die Länge eines Metalldrahtes sei, wenn sein Durchmesser constant und die Menge der Elektricität unveränderlich ist, so ist die Erhöhung der Temperatur an jedem Punkte dieselbe.

Zweites Gesetz. Die Menge der erzeugten Wärme steht in direktem Verhältnisse zum Leitungswiderstande und ist proportional dem Quadrate der durchgehenden Elektricitätsmenge.

Diese beiden Gesetze stellen die Beziehungen dar, welche zwischen der Elektricität, der Wärme und der Materie bestehen. Ich gehe nun zu den Beziehungen über, welche zwischen den Affinitäten und den elektrischen Kräften stattfinden: Beziehungen, welche alle Data vervollständigen, auf die man sich bei Aufstellung einer elektrochemischen Theorie stützen muss.

Wenn sich eine Säure mit einem Alkali verbindet, so entwickelt erstere positive, letzteres negative Elektricität. Diese beiden Elektricitäten, mit Ausnahme der sehr kleinen Menge, welche von den Apparaten herrührt, verbinden sich sogleich wieder in der Flüssigkeit um wieder neutrales Fluidum zu erzeugen. Da nun unter diesen Umständen zugleich Wärmeentwicklung stattfindet, so hat man geglaubt, dass diese von jener Wiedervereinigung herrühre, die, indem sie durch die materiellen Theilchen erfolge, welche sich auf dem Wege der beiden Elektricitäten befinden, eine unendliche Menge partieller Strömungen erzeugen müsse, welche um so mehr Wärme entwickeln würden, je lebhafter die chemische Wirkung und je weniger leitend die materiellen Theilchen wären. Diese Hypothese hat Joule dadurch zu stützen gesucht, dass zufolge seiner Versuche die bei der Verbrennung entwickelte Wärme durch den Widerstand erzeugt wird, welchen die Elektricität erleidet, indem sie vom Sauerstoffe in den verbrennlichen Körper im Momente der Verbindung übergeht.

Wenn Joule's Gesetz sich bei allen chemischen Wirkungen bestätigte, so würde bewiesen sein, dass die bei der Reaktion zweier Körper aufeinander entwickelte Wärme von dem Widerstande abhängt, welcher sich der Wiedervereinigung der beiden freigewordenen Elektricitäten entgegenstellt, indem sie die materiellen Theilchen durchlaufen, die sich auf ihrem Wege befinden.

Bei der Oxydation eines Metalles verhält sich der Sauerstoff wie eine Säure, das Metall oder der andere Körper wie ein Alkali. Im Allgemeinen wenn zwei Körper auf einander wirken, so entwickelt derjenige, welcher die Rolle der Säure spielt, positive, der welcher sich wie ein Alkali verhält, negative Elektricität. Bei den Zersetzungen sind die elektrischen Wirkungen umgekehrt d. h. die Säure entwickelt negative, das Alkali positive Elektricität. Man sieht also, dass die Affinitäten und die elektrischen Kräfte sich immer begleiten und in gegenseitiger

Abhängigkeit stehen. Bei den Doppelzersetzungen findet keine Störung im Gleichgewichte der elektrischen Kräfte statt; es ist unmöglich dabei auch nur die geringsten Spuren von Elektricität mit den empfindlichsten Apparaten nachzuweisen.

Eine saure Lösung verhält sich zum Wasser wie eine Säure indem sie sich mit einem Alkali oder einem Oxyde verbindet und das Wasser wie ein Alkali. Eine alkalische Lösung wirkt auf das Wasser wie ein Alkali auf eine Säure, also verhält sich in dem einen Falle das Wasser wie ein Alkali, im andern wie eine Säure.

Eine neutrale gesättigte Lösung wirkt wie eine Säure auf eine verdünnte Lösung derselben Substanz. Da nun hierbei keine Verbindung stattfindet, so kann nur eine Molekularbewegung die elektrische Wirkung hervorbringen.

Die Gasarten geben bei ihrer Einwirkung auf Wasser ebenfalls elektrische Wirkungen, welche denselben Gesetzen folgen. Um sich davon zu überzeugen braucht man nur zwei Platinplatten mit dem Multiplicator zu verbinden, von denen die eine mit Wasserstoff die andere mit Sauerstoff bedeckt ist und sie gleichzeitig in Wasser zu tauchen. Es zeigt sich sogleich ein Strom dessen Richtung anzeigt, dass die erste negative und die zweite positive Elektricität in Berührung mit dem Wasser annimmt. Die Wirkungen sind übrigens noch dieselben, wenn bloss eine der Platten mit Sauerstoff oder Wasserstoff überzogen ist.

Die Verbrennungserscheinungen machen keine Ausnahme von der allgemeinen Regel.

Man sieht also, dass die chemischen Wirkungen, von welcher Art sie immer sein mögen, im Augenblicke, wo sie vor sich gehen, elektrische Wirkungen hervorbringen, die einfachen Gesetzen unterworfen sind, gegen welche nur einige unbegründete Einwürfe erhoben worden sind.

Ich komme auf Ampère's Theorie zurück, welche zur Zeit ihrer Bekanntmachung günstig aufgenommen wurde, aber keineswegs den Bedürfnissen der Wissenschaft entspricht. Die Säuren sind, wie angeführt, ausserordentlich negative Körper, umgeben mit Atmosphären entgegengesetzter Elektricität, deren sie sich entledigen im Augenblicke, wo sie in Verbindungen eingehen, um sie wieder aufzunehmen von den umgebenden Körpern, wenn die Verbindung gestört wird. Hieraus ergeben sich in beiden

Fällen umgekehrte elektrische Wirkungen. Die Alkalien bringen die entgegengesetzte Wirkung hervor.

Diese Theorie erklärt besser, als die von Berzelius, die bei den chemischen Wirkungen beobachteten elektrischen Erscheinungen, so wie die fortdauernde Berührung der Atome, so lange die Verbindung dauert, weil diese die Folge der gegenseitigen Anziehung der beiden den Atomen eigenthümlichen entgegengesetzten Elektricitäten ist. Wenn jedoch die Säuren constant elektronegativ und die Alkalien elektropositiv sind und der Contact der Atome in ihrer Verbindung von der anziehenden Wirkung der beiden entgegengesetzten Elektricitäten abhängt, so kann man doch fragen, warum (wovon es so viele Beispiele giebt) gewisse Säuren sich wie Alkalien gegen andere Säuren verhalten und elektropositiv bei Gegenwart der letztern werden; warum ein Alkali oder ein Oxyd gleichfalls wie eine Säure in Bezug auf ein anderes Oxyd wirkt, so dass es elektronegativ wird, so elektropositiv es auch vorher war? Ampère nimmt, um diese Schwierigkeit zu heben, an, dass die Atome unabhängig von ihrer eigenthümlichen Elektricität, noch wie alle anderen Körper eine gewisse Menge natürlicher Elektricität besitzen, vermöge deren sich ähnliche Wirkungen erzeugen, wie die, welche man wahrnimmt, wenn zwei Körper, die sehr ungleich mit derselben Elektricität geladen sind, zusammengebracht werden, wobei die Repulsion sich in Attraktion umändert. Man kann auch die Schwierigkeit lösen, wenn man die elektrische Polarität von Berzelius annimmt, aber diese Erscheinungen hängen doch wahrscheinlicher von sehr einfachen Ursachen ab.

Die Zersetzungen mittelst der elektrischen Säule werfen ebenfalls einiges Licht auf den elektrischen Zustand der Atome in den Verbindungen, weil sie uns lehren, dass die Affinitäten durch die elektrischen Kräfte zerstört werden, dass die Wirkung der letztern bestimmt ist, und dass eine Substanz nicht an einen der Pole übergeführt werden kann, wenn sie nicht mit einer anderen Substanz verbunden ist, die Neigung hat, sich zum anderen Pole zu begeben. Diese Erscheinungen zeigen, dass der elektrische Zustand der Atome in den Verbindungen nur verdeckt (*dissimulé*) ist, wie Ampère glaubt, oder dass er, in einem wie im anderen Falle, das Resultat einer Wirkung durch Vertheilung (*influence*) ist von Seiten der bewegten

Elektricität. Man sieht, dass wenn die elektrischen Kräfte nicht die Affinitäten erzeugen, diese beiden Arten von Kräften untereinander in solchen Beziehungen stehen, dass die zweiten durch die ersten geschwächt, zerstört oder vermehrt werden können. Diese Eigenschaft der bewegten Elektricität, dass sie nur auf eine gelöste Substanz wirkt, wenn diese mit einer andern Substanz verbunden ist, die Neigung hat, sich zum andern Pole zu begeben, setzt den Dualismus oder die Verbindungsweise durch Antagonismus ausser Zweifel. Wenn in der That diese Art der Verbindung nicht existirte, wie sollten dann die elektrochemischen Zersetzungen organischer oder unorganischer Verbindungen immer diese Besonderheit zeigen, dass sie in zwei verschiedene Theile sich spalteten, die entgegengesetzte Eigenschaften zeigen und wieder vereinigt durch die Wirkung der Affinitäten oder der elektrischen Kräfte, wenn keine Bildung secundärer Produkte stattgefunden hatte, wieder die ursprünglichen Zusammensetzungen geben. Wenn wir fortfahren die Beziehungen zwischen beiden Arten von Kräften auseinander zu setzen, so sehen wir, dass die chemische Wirkung des Stromes auch dadurch bestimmt wird, dass die Aequivalente der Körper von gleichen Elektricitätsmengen begleitet sind, und dass der Einfluss des Wassers sich bei der elektrochemischen Zersetzung wie bei den gewöhnlichen chemischen Wirkungen geltend macht. Wenn man z. B. einen elektrischen Strom durch ein Gemenge von zwei Salzlösungen gehen lässt, so wird, je nach den Verhältnissen des Gemenges und der Stärke des Stromes, das Salz, dessen Elemente durch die schwächsten Affinitäten verbunden sind, ganz oder zum Theil zersetzt, während das andere Salz gar keine oder nur eine theilweise Zersetzung erleidet.

Hätte man ein Mittel, die Elektricitätsmenge mit grosser Genauigkeit zu schätzen, welche die Atome in den Verbindungen begleitet und welche nothwendig derjenigen gleich sein, muss, welche die Säule in Thätigkeit setzt um ihre Trennung zu bewirken, so könnte man die Affinitäten, wenn zugleich Temperatur, Einfluss des Wassers u. s. w. berücksichtigt würden, unter einander vergleichen.

In den hier ausgesprochenen Betrachtungen habe ich angenommen, dass keine Elektricitätsentwicklung beim Kontakte

zweier Körper stattfinde, wenn nicht chemische Wirkung, Temperaturdifferenz, mechanische oder Molekularwirkung vorhanden sei, und ich habe daraus, wie schon früher de la Rive, geschlossen, dass das Gleichgewicht der elektrischen Kräfte nur gestört werde, wenn die Materie durch irgend eine Ursache in Bewegung gesetzt wird. Man hat dieser allgemeinen Regel die Wirkungen der statischen Elektricität entgegengesetzt, welche bei Berührung von Gold und Platin stattfinden. Aber diese Wirkungen hängen, wie E. Becquerel nachgewiesen hat, nicht von der ungleichen Berührung der beiden Metalle ab, denn wenn man zwei Condensatorplatten, die eine von Platin, die andere von Gold auf einander legt, und sie dann durch einen metallischen Bogen in Verbindung setzt, so erhält man stets eine elektrisirte Ladung: das Platin ist negativ, das Gold positiv. Setzt man eine Zinkplatte an die Stelle der Goldplatte, so wird das Platin ebenfalls negativ, wenn man aber die Verbindung, statt durch einen metallischen Bogen mittelst der feuchten Finger bewirkt, so hat man die umgekehrte Wirkung.

Nach de la Rive befindet sich das Platin, indem es sich sehr langsam oxydirt, in einem negativen Zustande. Er stützt seine Meinung auf die Thatsache, dass die elektrischen Wirkungen in dem Masse abnehmen, als man die Firnissschicht verstärkt, welche die Luft auf das Metall zu wirken verhindert.

E. Becquerel hat die Wirkung der Gase auf die metallischen Oberfläche folgendermaassen dargethan.

Nimmt man einen aus zwei Platinplatten gebildeten Condensator, der nur auf den gegeneinander stehenden Flächen mit Firnis überzogen ist, und berührt man, nachdem der Apparat einige Zeit in der Luft gestanden hat, jede der Platten mit einem feuchten Finger, so zeigt sich keine Wirkung, hebt man aber eine der Platten ab, taucht sie einige Augenblicke in Wasserstoffgas, bringt sie dann wieder an ihren Platz und stellt die metallische Verbindung her, so nimmt der Condensator eine merkliche Ladung an. Die in Wasserstoffgas getauchte Platte wird positiv, die in der Luft gebliebene oder in Sauerstoff getauchte nimmt negative Elektricität an. Die Wirkungen dauern einige Zeit lang. Nimmt man eine Goldplatte und eine Platinplatte, so verhält sich das Gold, welches für die Gase ein ge-

ringeres Leitungsvermögen besitzt als das Platin, wie die mit Wasserstoff bedeckte Platinplatte.

Ueberzieht man die nicht in Contact befindliche Oberfläche jeder Platte mit Gummilackfirniss, so kommt man bei einer gewissen Dicke des Ueberzuges dahin, dass nach dem Eintauchen der Platte in Wasserstoffgas keine elektrischen Wirkungen mehr hervorgebracht werden können.

Was die Resultate anlangt, die man erhält, wenn die Platinplatte und die Zinkplatte in metallischen Contact gebracht werden, so muss sich die letztere, da das gebildete Oxyd sie verhindert sich mit condensirtem Sauerstoff zu überziehen, wie die in Wasserstoff eingetauchte Platinplatte verhalten und also negative Elektricität annehmen. Stellt man die Verbindung mit den feuchten Finger her, so wird das Zink oxydirt und nimmt negative Elektricität an.

Es bleibt noch zu erklären übrig, woher es kommt, dass wenn zwei Platinplatten, die eine in Sauerstoff, die andere in Wasserstoff, eingetaucht worden sind, sie eine entgegengesetzte elektrische Ladung annehmen. Dies erklärt sich, wenn man mit de la Rive annimmt, dass in dem einen Falle der Sauerstoff unaufhörlich strebt, das Platin zu oxydiren und im anderen der Wasserstoff, das gebildete Oxyd zu reduciren.

Diese Betrachtungsweise steht nicht in Widerspruch mit den bekannten Thatsachen, da man weiss, dass eine ausserordentlich geringe chemische Wirkung wahrnehmbare statische Wirkungen hervorbringt. Ich habe nachgewiesen, dass die Oxydation einer Menge Wasserstoff, die ein Milligramm Wasser erzeugt, genug Elektricität entwickeln kann, um eine belegte Fläche von 1 Quadratmeter zwanzigtausendmal so zu laden, dass sie Funken von 1 Centimeter giebt; 1 Milligramm Platin würde demnach bei seiner Oxydation nahe 2000 Ladungen von gleicher Intensität geben. Nach einer einfachen Berechnung ergiebt sich hieraus, dass die Oxydation von $\frac{1}{10.000}$ Milligramm Platin hinreichen würde, den Condensator 2000 Mal zu laden. Es steht also nichts entgegen, die erzeugten elektrischen Wirkungen, wenn die Oberfläche des Platins Sauerstoff condensirt hat, der Oxydation dieses Metalles zuzuschreiben.

Die auseinandergesetzten Principien habe ich beständig festgehalten, die dagegen gerichteten Einwürfe können mich nicht

veranlassen, sie zu modificiren. Berzelius welcher während längerer Zeit durch chemische Wirkungen erzeugte Elektricität angenommen hatte, ist später zur Volta'schen Theorie zurückgekehrt, ohne auch nur, wie Davy, die Mitwirkung der chemischen Wirkung bei der Ladung der Säule anzunehmen.

Diese Aenderung seiner Ansichten hat mehrere Ursachen: 1) die von ihm angenommene Existenz einer katalytischen Kraft; 2) die Beziehungen, welche er zwischen den Wirkungen dieser Kraft und der elektrischen Wirkung des Contactes annimmt, Beziehungen der Art, dass der Contact, indem er den elektrischen Zustand der Atome ändert, unter gewissen Umständen fähig ist, die Verbindungen zu zersetzen und neue zu bilden; 3) die mathematische Theorie Ohm's, welche in Deutschland allgemein angenommen worden ist, wo man sich mehr mit systematischen Ansichten über die Ursache der Elektricitätsentwicklung als mit Versuchen beschäftigt hat, um die Ursachen der Elektricitätsentwicklung im Allgemeinen zu ermitteln. Die Physiker, welche diese Frage gründlich erörtert haben, sind zu dem Resultate gekommen, dass die elektromotorische Kraft Volta's unzureichend sei, um die zahlreichen Thatsachen zu erklären, mit denen die Elektrochemie seit 30 Jahren bereichert worden ist.

Da die Ideen von Berzelius über die katalytische Kraft mit denen zusammenhängen, welche man über die Beziehungen der Affinitäten zu den elektrischen Kräften ausgesprochen hat, so muss ich darüber einige Worte bemerken.

Die katalytische Kraft ist diejenige, welche sich bei Berührung gewisser Körper mit anderen äussert und eine chemische Wirkung veranlasst. Bald werden Verbindungen zerstört, bald bilden sich Verbindungen, ohne dass die Körper, welche diese Wirkungen hervorbringen, die mindeste Veränderung in ihrer Constitution erleiden.

Der Platinschwamm äussert eine Wirkung dieser Art auf das Knallgas; mit Alkohol befeuchtet bewirkt er die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure. Bisweilen werden die Körper, welche eine solche Eigenschaft besitzen, selbst verändert oder zerstört, wie der Zucker, welcher sich bei Gegenwart von Hefe in Alkohol und Kohlensäure zerlegt.

Berzelius nimmt an, dass die katalytische Kraft noch all-

gemeiner in den organischen und besonders in den lebenden Körpern wirkte, wo man aus demselben Saft eine Menge von Produkten entstehen sieht, deren Bildung man nur erklären kann, wenn man annimmt, dass die festen Theile an verschiedenen Punkten verschiedene Umwandlungen in den Bestandtheilen der Säfte des lebenden Körpers veranlassen.

Um die katalytische Kraft zu erklären nimmt Berzelius zu den elektrischen Contactwirkungen seine Zuflucht, die er früher verlassen hatte. Dies erscheint aber unzulässig, weil die Kraft, welche die elektrische Wirkung erzeugt, nur erscheint, wenn die Körper gute Leiter der Elektrizität sind, während die katalytische Kraft diese Bedingung nicht voraussetzt, da man weiss, dass Bimstein, Porcellan, Glas u. s. w. bei einer höheren Temperatur eben so wie Platinschwamm die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bestimmen.

Berzelius hat die Existenz der elektromotorischen Kraft durch einen Versuch nachzuweisen gesucht, der vielmehr der elektrochemischen Ansicht günstig als derselben entgegen ist. Es wurde eine Säule aus einer gewissen Anzahl von Plattenpaaren construirt, deren jedes aus einer Zinkscheibe, einer Kupferscheibe und zwei Lösungen bestand, von denen diejenige, in welche das Zink tauchte, das Metall nicht angriff, während die andere stark auf das Kupfer wirkte. Diese Anwendung wurde gewählt um zu beweisen, dass, wenn die Oxydation die Ursache der Elektricitätsentwicklung wäre, das Kupfer das positive, das Zink das negative Element darstellen müsste, in welchem Falle die Pole umgekehrt wären. Um diese Bedingung zu erfüllen, befestigt man an die Kupferscheibe einen langen gekrümmten Ansatz, dessen anderes Ende an den Rand der Zinkscheibe, von gleicher Grösse wie die Kupferscheibe, gelöthet wird. Die beiden Platten werden horizontal in zwei gleich hohe neben einander stehende Glasgefässe eingetaucht. Die Paare sind so angeordnet, dass die Zinkscheibe jedes metallischen Paares den untern Theil eines Gefässes einnimmt und die Kupferscheibe den oberen Theil des anstossenden Gefässes. Eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, die mit Zinkfeile gekocht worden ist, um sie so neutral als möglich zu machen, ist auf den Boden jenes Gefässes gegossen, bis sich das Niveau in der Mitte des Raumes zwischen den Zink- und Kupferscheiben be-

findet. Auf diese Auflösung giesst man vorsichtig so viel käufliche Salpetersäure mittelst eines Trichters, damit sich die Flüssigkeiten nicht mischen können, bis die Kupferscheiben bedeckt sind. Die beiden Flüssigkeiten bilden getrennte Schichten so lange die Kette offen ist, das Kupfer wird stark von der Salpetersäure angegriffen und es findet eine reichliche Entwicklung von salpetrigen Dämpfen statt. So wie man aber die Verbindung der beiden Extremitäten der Säule herstellt, wird das Kupfer nicht mehr von der Säure angegriffen, es setzt sich um die Zinkplatten eine Wolke von Kupferoxyd ab, das zuerst gebildete Kupferoxyd wird zersetzt, und es setzt sich metallisches Kupfer auf der Platte von demselben Metalle ab. Der elektrische Strom ist kräftig und geht vom Zink zum Kupfer durch die Lösungen. Unterbricht man den Kreis, so treten die ersteren Erscheinungen wieder ein, das Kupfer wird von der Säure angegriffen.

Berzelius hat hieraus geschlossen, dass die chemische Verbindung des Sauerstoffs mit dem Kupfer nicht die Ursache der elektrischen Erscheinung sein könne, weil die Wirkung sogleich aufhört, wenn der Kreis geschlossen wird, und dass man deshalb die erzeugte Wirkung der Berührung des Zinks mit dem Kupfer zuschreiben müsse.

Dieser Versuch spricht aber im Gegentheile für die elektrochemische Theorie. Ersetzt man nämlich die Kupfer- und Zinkscheiben durch Platin- oder Goldscheiben, die nicht von den beiden Flüssigkeiten angegriffen werden und keine elektromotorische Kraft zeigen, so hat man einen Strom in der nämlichen Richtung, welcher von der Reaktion der Salpetersäure auf das schwefelsaure Zinkoxyd herrührt; die Säure giebt positive, die Zinklösung negative Elektricität. Berzelius hat diese Reaktion vernachlässigt, deren elektrische Wirkungen vorherrschend sind. Nimmt man Zink- und Kupferplatten, so hat man zwei Ströme in entgegengesetzter Richtung von denen der eine seinen Ursprung in der Reaktion der beiden Flüssigkeiten auf einander, der andere in der Einwirkung der Salpetersäure auf das Kupfer hat, die resultirende Wirkung ist gleich der Differenz der beiden Ströme.

Nun habe ich früher bewiesen, dass, wenn Kupfer heftig von Salpetersäure angegriffen wird (einer Flüssigkeit, die wegen

ihrer leichten Zersetzbarkeit ein sehr guter Leiter ist), der grösste Theil der beiden entwickelten Elektricitäten, sich bei der Berührung des Metalles und der Säure wieder vereinigt, woraus folgt, dass der von der Reaktion der beiden Flüssigkeiten auf einander herrührende Strom den andern überwindet; das Kupfer, indem es negativ wird, hört dann auf, von der Salpetersäure angegriffen zu werden. Die Erscheinungen lassen sich also ohne Schwierigkeit durch die elektrochemische Theorie erklären. Bei Begründung einer elektrochemischen Theorie muss man zunächst die mannigfaltigen elektrischen Wirkungen untersuchen, welche durch die chemischen und die Molekularwirkungen hervorgebracht werden. Im Allgemeinen vernachlässigte man hierbei die Wirkungen, welche durch die Reaktion der Flüssigkeiten auf einander und die Wiedervereinigung zu natürlicher Elektricität bei der Berührung entstehen, wo die wirksame Flüssigkeit ein besserer Leiter ist, als die andern flüssigen Theile der Kette. Hierin liegt die Ursache der meisten Irrthümer, in welche die Experimentatoren verfallen sind.

Ich nehme jetzt die elektrische Polarität der Atome wieder auf, welche sich an diese Frage knüpft.

Berzelius hat in der zweiten Auflage seines Lehrbuches von neuem die alte Polarität der Atome vertheidigt. Diese Polarität, welche er als der Materie eigenthümlich und unter den gewöhnlichen Umständen wenig wahrnehmbar betrachtet, wird nach ihm in dem indifferenten Körper wahrnehmbar gemacht durch Reibung, Wärme, Induktion. Hieraus folgert er, dass, da sie sich in den Massen zeigt, sie auch in den kleinsten Theilchen existiren müsse.

Bei der Berührung wird die Polarität der einfachen oder zusammengesetzten Atome vermehrt, entweder weil sie einander entgegengesetzte Elektricität annehmen oder weil die entgegengesetzten Elektricitäten sich neutralisiren. Diese Hypothese beruht auf keiner Thatsache, da einerseits die Berührung nur dann Elektricität erzeugt, wenn eine Molekularwirkung stattfindet, und andererseits die elektrische Polarität, welche sich beim Reiben zweier Körper entwickelt, durchaus nicht mit derjenigen identificirt werden kann, welche in den einfachen Atomen angenommen wird. Auch noch andere Schwierigkeiten stellen sich der Annahme der elektrischen Polarität entgegen. Berzelius

nimmt z. B. an, dass die Atome eine sphärische Gestalt haben. Aber wenn dies der Fall ist, wo sollen die Pole ihre Stelle haben? Er hat diese Schwierigkeit vorausgesehen aber sie nicht zu heben versucht. Was die Zunahme der Kraft anlangt, welche die Polarität der Atome durch die Wärme erfahren soll, und ihre Identität mit der des Turmalins, so habe ich schon gezeigt, dass diese Vergleichung unzulässig ist. Die folgenden Versuche, welche Berzelius angestellt hat, um zu beweisen, dass die Atome zwei ungleichnamige Pole von ungleicher Intensität besitzen, führen zu einem ganz entgegengesetztem Schlusse. Lässt man den Dampf von angezündetem Kalium, der aus Kali, einem stark elektropositiven Oxyde besteht, zwischen zwei kleine mit entgegengesetzter Elektricität geladene Kugeln treten, so wird der Dampf, nach Berzelius, statt hindurchzugehen, von der mit negativer Elektricität geladenen Kugel angezogen und von der andern abgestossen. Ist der verbrennende Körper Phosphor, so wird der Phosphorsäuredampf im Gegentheile von der positiv geladenen Kugel angezogen. Hieraus wird geschlossen, dass die kleinsten Theilchen des Kalis und der Phosphorsäure, die ersten einen Ueberschuss an positiver, die zweiten einen Ueberschuss an negativer Elektricität enthalten, und folglich die Atome eine vorwaltende Elektricität besitzen. Allein bei der Beurtheilung dieser Thatsache sind Fehlerquellen übersehen worden. Um dies zu beweisen, will ich die elektrische Wirkung angeben, welche entsteht, wenn Dämpfe im Allgemeinen der Wirkung eines elektrisirten Körpers ausgesetzt werden.

Wenn man in geringer Entfernung von einem stark positiv oder negativ geladenen Leiter, Rauch entwickelt durch Verbrennen von Phosphor, Schwefel, Harz, Kalium in einem gläsernen oder nicht oxydablen metallenen Gefässe, so findet stets Anziehung durch den Leiter statt, um so mehr, je stärker er elektrisirt ist. Der Rauch wirkt also einfach als Leiter, und keineswegs wie ein Körper, der überschüssige Elektricität besitzt. Befindet er sich aber sehr nahe am Leiter, so wird er abgestossen, wenn er von diesem mehr Elektricität erhält, als daraus ausströmen kann. Ist überdiess der Rauch dem einen Leiter näher, als dem andern und wird er von dem einen angezogen, so scheint er von dem andern abgestossen zu werden. Man kann auch auf folgende Weise die nicht elektrische Beschaffenheit des

Rauches beweisen. Man bringt über den Rauch eine trockne und folglich gut isolirende Glasröhre; der Rauch verdichtet sich darin. Wäre er elektrisch, so würde es die Röhre gleichfalls sein; diess ist aber nicht der Fall, wie man nachweisen kann, indem man sie der elektrisirten Scheibe des Coulomb'schen Elektroskops nähert. Die von Berzelius angeführten That-sachen sind also nicht richtig.

Hierdurch glaube ich, die Beweise, welche für die elektrische Polarität der Atome angeführt worden sind, vollständig beseitigt zu haben.

Was die aus der Annahme derselben gezogenen Folgerungen betrifft, so will ich nur bemerken, dass Berzelius auch dem Lichte und der Wärme einen elektrischen Ursprung zuschreibt, indem er sie ansieht als das Resultat des Durchganges eines elektrischen Stromes durch Leiter, welche ihm Widerstand entgegensetzen. Wenn aber wirklich die Wärme aus der Vereinigung der beiden von der Polarität herrührenden Elektricitäten entstände, so würde letztere im Augenblicke der Vereinigung aufhören, und wie sollten da die Atome in Berührung bleiben? Es ist unmöglich, diesen Einwurf zu beseitigen, wenn man die Affinität von elektrischen Kräften herleiten und keinen permanenten elektrischen Zustand der Atome mit elektrischen Atmosphären annehmen will.

Mehrere Physiker haben neuerlich, wie Berzelius, versucht die Volta'sche Theorie wieder aufleben zu lassen; sie haben aber bei der Untersuchung der elektrischen Contactwirkungen die zahlreichen Ursachen ausser Acht gelassen, welche bei deren Erzeugung thätig sind, Ursachen theils chemischer, theils calorimotorischer, theils mechanischer Art. Deshalb sind die gezogenen Folgerungen nicht annehmbar.

Will man die elektrischen Wirkungen, welche in der Berührung der festen und flüssigen Körper entstehen, genau untersuchen, so muss man in Betracht ziehen:

1) Das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten für die Elektricität.

2) Die thermoelektrischen Wirkungen, welche durch das Erhitzen der in die Flüssigkeiten, welche auf sie wirken, eingetauchten Metallplatten hervorgebracht werden.

3) Die elektrischen Wirkungen, welche von der Reaktion der Flüssigkeiten auf die der Oberfläche der Platte anhaftenden fremden Substanzen erzeugt werden.

4) Die elektrischen Wirkungen, welche durch die Reaktion der Lösungen auf einander entstehen, und die der gebildeten Lösung auf die umgebende Flüssigkeit.

Wenn z. B. eine Kupferplatte in Salpetersäure eingetaucht wird, so nimmt das Metall, im Augenblicke wo die chemische Wirkung beginnt, negative Elektricität an, die Säure die entgegengesetzte. Das salpetersaure Kupferoxyd wirkt in dem Masse, als es sich bildet, auf die umgebende Salpetersäure, es entsteht daraus eine elektrische Wirkung; schliesst man die Kette mit einem Platindrahte, so hat man zwei Ströme in gleicher Richtung, da die Säure positive Elektricität in der Berührung mit der Lösung des salpetersauren Kupferoxydes in dem Masse, als es sich bildete, annimmt, und dieselbe Säure die gleiche Elektricität in der Reaktion auf das Metall annimmt.

Vernachlässigt man bei Erklärung der Erscheinungen einige der angegebenen Wirkungen, so läuft man Gefahr, ihren wahren Ursprung zu verkennen.

So hat Matteucci (*Ann. de chim. et de phys.* 3 ser. t. XVI, p. 257) indem er sich auf folgende Versuche stützte, zu beweisen gesucht, dass man die in den chemischen Wirkungen hervortretenden elektrischen Erscheinungen noch nicht unter dem richtigen Gesichtspunkte betrachtet habe.

Erster Versuch. Ein poröses Thongefäss mit Kalilösung angefüllt, sei in eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd eingetaucht. In dem ersten befand sich eine amalgamirte Zinkplatte, in der zweiten eine Platinplatte, welche also eine constante Kette bildeten. Die beiden Platten wurden durch Dräthe mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt, die Nadel wich um eine gewisse Anzahl von Graden ab. Liess man nun einen Strom von Chlor, Brom oder Jod in die Kalilösung treten, in welcher sich das amalgamirte Zink befand, damit dieses stärker angegriffen werde, so erhielt man keine Spur von reducirtem Kupfer am Platin, oder wenn sich welches absetzte, war die Menge durchaus nicht der vom Chlor etc. aufgelösten Metallmenge äquivalent. Matteucci hat hieraus geschlossen, dass bei der Einwirkung des Chlors etc. auf das Zink sich keine Elek-

tricität entwickle. Ich muss aber darauf aufmerksam machen, dass das Chlor, Brom oder Jod sich vielmehr mit dem Kali als mit dem Zink verbinden musste. Das Zink konnte also im zweiten Falle nicht stärker als im ersten angegriffen werden, nur das Leitungsvermögen der Flüssigkeit musste eine Modification erleiden und es war kein Grund vorhanden, dass die elektrischen Wirkungen sich merklich hätten verändern sollen. Bei Anwendung der Lösung eines Neutralsalzes statt des alkalischen fand Matteucci, dass die Erscheinungen dieselben waren. Um die Erklärung davon zu geben, ist es nöthig, die Erscheinungen genauer zu prüfen; es ergibt sich dann, warum die Reaktion eines einfachen Körpers auf das Zink in diesem Falle keine wahrnehmbare Elektricitätsentwicklung giebt.

Zweiter Versuch. Man nehme ein Plattenpaar aus Zink und amalgamirtem Kupfer, dessen Kupferplatte in eine mit schwefelsaurer Kupferlösung gefüllte Schale, und dessen Zinkplatte in eine Lösung von salpetersaurem Kali taucht, während die beiden Schalen durch eine mit Salpeterlösung gefüllte Röhre mit einander, die beiden Platten aber mit dem Multiplikator in Verbindung gesetzt sind. Es entstehen sogleich zwei Ströme. Der eine ist abhängig von der Wirkung der beiden Flüssigkeiten auf einander, die man wahrnehmbar macht, indem man zwei Platinplatten anwendet, er geht vom salpetersauren zum schwefelsauren Salze. Der andere entsteht durch die Oxydation des Zinks und geht vom Metall zur Flüssigkeit, in welche es eintaucht, also in gleicher Richtung wie der erste.

Die Menge des reducirten Kupfers kann der des verbrauchten Zinks nur äquivalent sein, wenn die bei der Oxydation des Zinks entwickelte Elektricität ganz in strömende Elektricität sich verwandelt. Dies kann aber nur stattfinden, wenn das Zink nicht angegriffen wird, ausser bei geschlossener Kette. Es wird dann nur auf Kosten des Sauerstoffes und der durch die Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxydes entstehenden Schwefelsäure angegriffen. Wenn aber das Zink auch in der offenen Kette angegriffen wird, so bildet ein Theil der entwickelten Elektricitäten wieder neutrales Fluidum in der Lösung des salpetersauren Salzes an den Punkten der Flüssigkeit, wo die Entwicklung statt hat, und dann kann die Zersetzung nicht in bestimmtem Verhältnisse statt haben. Wenn man z. B. ein

Plattenpaar, aus einer amalgamirten Zinkplatte und einer Kupferplatte bestehend, in Wasser, das mit Schwefelsäure schwach angesäuert ist, eintaucht, so entwickelt sich nur auf der Kupferplatte Wasserstoffgas; vermehrt man aber die Menge der Säure, so findet die Gasentwicklung nicht mehr bloss auf dieser Platte, sondern auch auf der Fläche des amalgamirten Zinks statt, und die Menge des verzehrten Zinks und die des auf der Kupferplatte entwickelten Wasserstoffgases stehen dann nicht mehr im atomistischen Verhältnisse zu einander. Es wird nicht alle entwickelte Elektricität in strömende verwandelt, weil Wiederbildung von natürlichem Fluidum um die Zinkplatte stattfindet. Es findet eine Wirkung dieser Art statt, wenn man Chlor allein auf Zink wirken lässt.

Lässt man Chlor auf Zink im zweiten Versuche einwirken, so entsteht eine Wirkung, von welcher der folgende Versuch die Erklärung giebt.

Dritter Versuch. Statt wie vorher zu verfahren, wendet man ein durch eine Membran in zwei Abtheilungen getrenntes Gefäss an und füllt beide mit destillirtem Wasser. In die eine taucht man eine Kupferplatte in die andere eine Platinplatte welche beide mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt sind. Die Magnetnadel wird um eine gewisse Anzahl von Graden durch den Strom abgelenkt, welcher vom Kupfer zum Platin geht, in Folge der schwachen Reaktion des Wassers auf das Kupfer. Lässt man Chlor auf die Kupferplatte wirken, so kommt die Nadel auf 0 zurück und wird bisweilen darüber abgelenkt; das Kupfer wird dann stark angegriffen.

Man entfernt die Flüssigkeiten und ersetzt sie durch Wasser, taucht die Platten wieder ein, nachdem man sie mit destillirtem Wasser abgewaschen hat und lässt diesmal Chlor auf die Platinplatte wirken. Die Nadel wird dann in entgegengesetzter Richtung abgelenkt, vermöge einer elektrodynamischen Wirkung, die fünfmal so stark ist. Mit einem Plattenpaare von Eisen oder Zinn und Platin sind die Wirkungen dieselben. Die Gegenwart des Chlors in dem Wasser, worin sich das Platin befindet, erzeugt demnach einen energischen Strom in entgegengesetzter Richtung; dasselbe findet beim Brom und Jod statt. Unterzieht man nur die chemische Wirkung des Wassers oder des Chlorwassers

auf das Kupfer der Rechnung, so kommt man mit Matteucci zu folgenden Schlüssen:

1) Die chemische Wirkung bei der Verbindung der Metalle mit den Metalloiden entwickelt keine Elektrizität.

2) Es findet keine Elektrizitätsentwicklung statt, ausser wenn die chemische Wirkung zwischen einem Metalle und einem der Elemente einer Verbindung im flüssigen Zustande stattfindet, welche durch diese Wirkung zersetzt wird.

Wenn man aber die Erscheinung genauer zergliedert und statt der Platten von Kupfer und Platin zwei Platinplatten nimmt, so ergeben sich diese Folgerungen als unhaltbar.

Vierter Versuch. A und B seien zwei Porcellanschalen mit einer Auflösung von salpetersaurem Kali gefällt, welche durch eine mit der gleichen Lösung gefüllte Glasröhre in Verbindung stehen. In A tauche eine amalgamirte Zinkplatte, in B eine Platinplatte, beide in Verbindung mit einem Multiplicator. Man beobachtet folgende Erscheinung:

Ablenkung der Nadel 35 Grad durch den Strom, welcher vom Zink zum Platin durch die Lösung geht.

Der Zusatz einer jodhaltigen Salpeterlösung zu A giebt gleichfalls eine Ablenkung von 35 Graden. Giesst man dagegen eine jodhaltige Lösung in B, so ist die Ablenkung 50 Grad. Bringt man die jodhaltige Lösung in A und in B, so ist die Ablenkung 60 Grad.

Werden zwei Platinplatten angewandt, so hat man zwei Ströme in entgegengesetzter Richtung, je nachdem die jodhaltige Lösung in A oder in B gebracht wird. Hieraus ergiebt sich, dass der Contact des Wassers mit dem jodhaltigen Wasser einen Strom erzeugt, der von diesem zu jenem geht.

Hieraus folgt, dass in dem Versuche von Matteucci zwei Ströme entstehen, die man bei Erklärung der Erscheinung berücksichtigen muss. Der eine rührt her von der Reaktion der beiden Flüssigkeiten aufeinander, der andere von der des Kupfers auf die Flüssigkeit.

Fünfter Versuch. Durch diesen Versuch will ich, Matteucci entgegen, beweisen, dass der Strom an Stärke zunimmt, wenn ein Plattenpaar von amalgamirtem Zink und Kupfer in eine chlor- oder jodhaltige Kalilösung taucht, während alles übrige gleich ist.

Zwei Paare A B, A' B' seien wie in vorigem Versuche angeordnet und so verbunden, dass das Kupfer C des einen mit dem Kupfer C' des andern communicirt und die beiden Zinkplatten Z Z' mit den Enden des Multiplicators. Die Schalen A B, A' B', so wie die Communicationsröhren, sind mit Salpeterlösung gefüllt. Da die beiden Ströme gleich sind und entgegengesetzte Richtung haben, so heben sie sich auf, und die Nadel wird nicht abgelenkt.

Ich goss nun chlorhaltige Salpeterlösung zu A' und B', der Strom dieses Paares überwog nun den anderen, es ergibt sich also, dass die Reaktion der chlorhaltigen Lösung auf das amalgamirte Zink die Intensität des Stromes vermehrte. Die Ablenkung der Nadel, wenn eins der Paare allein wirkte, war 75° , wenn beide zusammen wirkten 0; die Ablenkung beim Hinzugießen einer kleinen Menge chlorhaltiger Lösung zu A' und B' 81° Grad.

Man sieht hieraus, dass das Zink-Kupferpaar mit der chlorhaltigen Lösung, bei gleichem Leitungsvermögen einen viel energischeren Strom als mit der einfachen Lösung giebt, dass also die chlorhaltige Lösung, indem sie das Kupfer stärker angreift, als die einfache, einen energischeren Strom giebt.

Die von Matteucci beobachteten Thatsachen sind also aus der elektrochemischen Theorie leicht zu erklären. Im dritten Versuche, wo Kupfer und Platin in destillirtes Wasser tauchen, hat man nur einen schwachen Strom, welcher von der Oxydation des Kupfers herrührt und von diesem Metall zum Wasser geht. Lässt man Chlor hinzutreten, so wird das Kupfer stärker angegriffen, es bildet sich aber zugleich ein Strom in entgegengesetzter Richtung, von der Reaktion der chlorhaltigen Lösung auf die nicht chlorhaltige herrührend, die Magnetnadel muss also wohl zurückkehren, und zwar bisweilen noch über 0. Bringt man dagegen die chlorhaltige Lösung mit der Platinplatte in Berührung, so addiren sich die Wirkungen der beiden in gleicher Richtung gehenden Ströme und die Ablenkung wird beträchtlicher.

Man kann also die Schlussfolgen Matteucci's nicht zulassen, dass nämlich nur dann Elektricitätsentwicklung bei einer chemischen Wirkung stattfindet, wo dieselbe zwischen einem Metalle und einem der Elemente der Flüssigkeit erfolgt, in welche das Metall taucht. Wie sollte man dann auch die beträchtliche

Elektricitätsentwicklung erklären, welche bei der Reaktion einer sauren auf eine alkalische Flüssigkeit eintritt? Hier findet nur eine einfache Vereinigung statt.

Die folgenden Erörterungen werden die auseinandergesetzten Principien noch mehr befestigen.

Die elektrischen Wirkungen bei der Verbrennung sind analog denen bei chemischer Wirkung überhaupt.

Die Resultate, welche Matteucci bei Untersuchung der Verbrennung des Wasserstoffes und Kohlenstoffes, bei der Oxydation mehrerer Metalle, endlich bei der Zersetzung von Oxyden durch die Hitze erhalten hat, führten ihn gleichfalls zu der Annahme, dass bei der Verbindung einfacher Körper mit einander sich niemals Elektricität entwickle. Dieser Schluss ist so wenig annehmbar als in den früher angeführten Fällen.

Schon Davy hat gefunden, dass keine Elektricität bei der Verbrennung der Kohle, des Eisens u. s. w., so wie bei der Zersetzung der Oxyde von Gold und Silber durch die Hitze entwickelt wird. Diess ist richtig, wenn man so verfährt, wie er gethan hat, und so oft eins der Elemente, welches in die Verbindung eingeht oder daraus austritt, kein Leiter der Elektricität ist, wie trocknes Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas. Ein Wasserstoffstrom, der aus einer Glasröhre austritt und entzündet wird, ertheilt einer Platinspirale negative Elektricität, wenn man sie in die Mitte der Flamme bringt, wo sie noch nicht in Berührung mit Luft sich befindet, positiv aber wenn die Spirale die Flamme bloss umgiebt. Diese Wirkungen sind bis jetzt der Verbrennung des Wasserstoffgases zugeschrieben worden. Dieses Gas, wenn es sich mit Sauerstoff verbindet, bildet Wasserdampf, welcher die durch den Sauerstoff entwickelte positive Elektricität mit sich fortführt, während der Wasserstoff mittelst der ersten Portion gebildeten Wassers, die durch die Verbindung entstehende negative Elektricität liefert.

Matteucci sieht in dieser Erscheinung nur ähnliche Wirkungen wie die, welche man an der Grove'schen Gassäule wahrnimmt, in welcher jedes Element vermöge der Reaktion des Wassers auf das der Platinplatte anhängende Sauerstoff- und Wasserstoffgas wirkt. Im ersten Falle sind die beiden Gase durch Dampf getrennt, im zweiten durch Wasser im flüssigen Zustande. Diese Erklärung ist annehmbar, aber man kann die

Thatsachen vollkommen erklären, wenn man sich auf die allgemeinen Gesetze stützt, welchen die in den chemischen Wirkungen entstehenden elektrischen Phänomene folgen, und zwar mit um so mehr Grund, als die schlecht leitenden Körper, wie ich später zeigen werde, Leiter werden, wenn sie im Zustande feiner Zertheilung mit Wasser zusammenkommen.

Matteucci hat gefunden, dass, wenn man Spiralen von Eisen, Kupfer Messing oder jedem andern Metalle als Platin verwendete, gar keine Elektrizität oder nur Spuren von negativer Elektrizität erhalten werden, wenn man hinreichend erhitzt. Will man auffallende Wirkungen haben, so muss man neben die Spirale in 2—3 Centimeter Entfernung eine andere metallische Spirale anbringen, die mit dem Boden in Verbindung steht. Hier ist die Wirkung complex, weil zwei chemische Wirkungen stattfinden, Verbrennung des Wasserstoffes und Oxydation des Metalles. Bei der Verbrennung ist der Sauerstoff positiv, der Wasserstoff negativ, bei der Oxydation das Metall negativ, der Sauerstoff gleichfalls positiv. Befindet sich nun die Spirale in der äusseren Flamme, so könnte sie indifferent sein, wenn man nicht mit einer anderen Spirale, die sich in einiger Entfernung von der Flamme befindet, dem Sauerstoffe oder der Luft den Ueberschuss der positiven Elektrizität entzieht, welche unaufhörlich die negative durch die Oxydation entstehende Elektrizität zu neutralisiren strebt.

Bei der Verbrennung der Kohle verfährt man gewöhnlich folgendermassen:

Man nimmt einen ziemlich grossen Kohlecylinder, den man vertikal in einiger Entfernung unter die untere Condensatorplatte stellt.

Nachdem man die Kohle mit dem Boden in Verbindung gesetzt hat, zündet man sie am unteren Theile an. Eine Säule von Kohlensäuregas erhebt sich und führt der unteren Platte einen Ueberschuss positiver Elektrizität zu. Will man die negative Elektrizität der Kohle sammeln, so setzt man sie mit ihrer Basis auf die obere Platte und unterhält das Brennen mittelst eines leichten Luftstromes um die mit positiver Elektrizität geladene Kohlensäure leichter zu entfernen. Diess ist die von Pouillet angegebene Methode.

Matteucci, welcher diesen Versuch wiederholt und abändert hat, fand keine Spur von Elektrizität als er, wie Davy gethan hat, den kleinen Kohlencylinder an einen Platindraht befestigte, der mit einer der Condensatorplatten in Verbindung stand, und dann die angezündete Kohle in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche tauchte. Dieses negative Resultat liess sich voraussehen. Wenn der Sauerstoff als schlechter Leiter, sich mit irgend einem Körper bei Abwesenheit von Wasser verbindet, so ist es unmöglich die Elektrizität mittelst eines Condensators zu sammeln; selbst wenn sich welche entwickelte, so findet, da die Kohlensäure mit der Kohle in Berührung bleibt, unmittelbare Wiedererzeugung der beiden entwickelten Elektricitäten statt. Um diess zu vermeiden wird bei Pouillet's Versuch die Kohle angeblasen. Matteucci erklärt Pouillet's Versuch folgendermassen. In der gewöhnlichen Kohle ist immer Wasserstoff enthalten, der mit der Kohle verbrennt; es entsteht Wasser und Kohlensäure, die Kohle, indem sie verbrennt, zersetzt dieses Wasser. Hier würde sich die Kohle in dem Falle des eisernen Tiegels oder des Kaliums befinden, worauf man Wasser bringt. Diese Erklärung wird seiner Ansicht nach gerechtfertigt, durch den Ueberschuss der Elektrizität beim Verbrennen der Kohle in reinem Sauerstoffgase, hierüber ist aber schon oben das Nöthige angeführt.

Seit langer Zeit weiss man, dass niemals elektrische Wirkungen bei Berührung von zwei Körpern stattfinden, die chemisch auf einander wirken, wenn diese Körper oder auch nur einer von beiden schlechte Leiter sind, ausser wenn diese Körper dampfförmig oder mit flüssigem oder dampfförmigem Wasser in Berührung stehen. Andererseits hat die Erfahrung bewiesen, dass die kleinsten Theilchen aller Körper Leitungsvermögen besitzen, da bei den elektrochemischen Zersetzungen die Gase von Schwefel, Kohlenstoff, Jod u. s. w., obwohl schlecht leitende Körper, sich theils an den Polen der Säule ablagern, was nicht geschehen könnte, wenn nicht die Theilchen bei Gegenwart von Wasser leitend wären. Ueberhaupt hat der Molekularzustand auf das Leitungsvermögen den grössten Einfluss. Einige Körper die im festen Zustande die Elektrizität gar nicht leiten, werden zu Leitern im flüssigen Zustande, z. B. Wasser, Schwefelsilber etc. Die leitenden Substanzen verlieren im Allgemeinen allmählich ihr

Leitungsvermögen bei Erhöhung der Temperatur, und im dampfförmigen Zustande lassen sie nur intensive Ströme durch sich hindurchgehen.

Es ist jedoch möglich, die Wirkungen bei der Berührung der Flüssigkeiten mit schlechten Leitern wahrzunehmen, wenn man letztere sehr fein zertheilt anwendet, und man sich erinnert, dass ein schlecht leitendes Gas, wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, wenn es einer Gold- oder Platinplatte anhaftet, die mit dem Galvanometer in Verbindung steht, elektrische Verbindungen giebt, sobald man die Platte in destillirtes Wasser taucht und den Kreis mittelst einer ähnlichen, am andern Ende des Drahtes befestigten aber zur Verjagung des Gases vorher bis zum Rothglühen erhitzten Platte schliesst. Beim Sauerstoff geht der Strom vom Wasser zum Gas, beim Wasserstoff in umgekehrter Richtung. Wenn man anstatt der Gase ausserordentlich zarten Staub von nicht leitenden Substanzen sich auf die Platten ablagern lässt, so erhält man analoge Wirkungen. Hierbei ist aber nöthig, sich gegen die Complication der Erscheinung durch Gasarten zu schützen die an dem Staube haften. Diess geschieht dadurch dass man den Staub beständig unter Wasser oder den anzuwendenden Flüssigkeiten hält, nachdem man sie bis zum Sieden erhitzt hat.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate.

Wenn zwei Platinplatten, die ganz reine Oberflächen haben und mit dem Multiplicator in Verbindung stehen, gleichzeitig in destillirtes Wasser getaucht werden, so findet keine Ablenkung statt, nimmt man aber die eine heraus, glüht sie stark in der Alkoholflamme und taucht sie nach dem Erkalten wieder ein, so entsteht ein schwacher elektrischer Strom, welcher die Nadel bei der ersten Einwirkung um $5-15^{\circ}$ ablenkt; die neu eingetauchte Platte nimmt dabei positive Electricität an.

Zwei Ursachen können zur Erklärung dieses Stromes dienen: 1) die Capillarwirkung bei der Berührung fester mit flüssigen Körpern; 2) die Reaktion der Luftschicht, welche sich beim Erkalten auf die Platte festsetzt, auf das Wasser. Da beide Wirkungen gleichzeitig sind, so ist es schwer sie zu trennen, wenn sie nur momentane sind, wenn der Strom aber andauert, so ist man sicher, dass er nur von der Reaktion des Wassers auf die Luftschicht herrühren kann. Man ist dann in

den Stand gesetzt, sie bei den Versuchen in Rechnung zu ziehen, ihre Wirkungen zu messen und sie von denen abzuziehen, welche der später auf den Platten sich absetzende Staub veranlasst.

Erster Versuch. Zwei Platinplatten welche mit einem sehr empfindlichen Multiplicator in Verbindung standen, gaben beim Eintauchen in Wasser keinen Strom. Die eine wurde herausgenommen und zwischen zwei Stücken Schwefel gerieben, ohne sie mit den Händen zu berühren. Beim Wiedereintauchen wurde die Nadel um $5-10^\circ$ abgelenkt. Die geriebene Platte nahm negative Elektricität an, der Strom hatte also die entgegengesetzte Richtung von dem, welcher sich bei einem Ueberzuge mit Luft gezeigt haben würde. Reibt man die Platte, nachdem man sie in destillirtem Wasser gewaschen hat, zwischen zwei ebenfalls gewaschenen Krystallen von isländischem Kalkspath, so erhält man beim Wiedereintauchen einen Strom, welcher zeigt, dass der kohlensaure Kalk mit dem Wasser negativ wird; Kieselerde ist im Verhältniss zu Wasser negativ.

Besser wendet man statt des Wassers eine gesättigte Salpeterlösung an, in welcher die beiden Platten beständig eingetaucht bleiben, um das Anlagern von Gasen zu verhindern. Will man den Staub auf dieselbe bringen, so nimmt man sie aus der Lösung, bringt sie in einen mit derselben Lösung gestellten Achatmörser, schüttet das Pulver darauf und drückt es mit dem Pistill möglichst fest auf.

Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

Die Lösung wird positiv mit folgenden Substanzen.	Die Lösung wird negativ mit:
Mennige	Bleisuperoxyd (sehr stark)
Kupferoxydul	Eisenoxyd (sehr stark)
Zinnoxydul	Silberoxyd
Zinkoxyd	Zinnoxyd
Kieselerde	Kupferoxyd.
Roths Schwefelquecksilber	
Schwefelsilber	
Thonerde.	

Man sieht, dass im Allgemeinen die höheren Oxyde positive Elektricität mit dem Wasser der Lösung annehmen.

Es ist möglich, dass eine Aufnahme von Wasser, eine Hydratbildung, wenn auch nur in sehr geringem Masse eintretend die Ursache der Erscheinung ist. Da nun Blei- und Eisenoxyd,

um sich mit Wasser zu verbinden, Sauerstoff verlieren müssen, so würden sie positive Elektrizität entwickeln, da die elektrische Wirkung bei der Zersetzung der entgegengesetzt ist, welche bei der Verbindung eintritt. Vielleicht ist auch beim Quarzpulver eine beginnende Hydratation anzunehmen. Es ist, wenn man Alles zusammenfasst, kein Grund vorhanden, die Gesetze der von mir entwickelten elektrochemischen Theorie zu modificiren.

Kein direkter Versuch nöthigt zu der Annahme, dass die Atome einen elektrischen Zustand vor der chemischen Wirkung besäßen, und noch weniger, dass dieser elektrische Zustand in einer Polarität bestände. Wenn man nicht Hypothese auf Hypothese häufen will, um die Identität der elektrischen Kräfte und der Verwandtschaft zu beweisen, wenn man sich an die Erfahrung hält, so kann man nur sagen, dass im Augenblicke wo die Affinitäten ihre Wirkung äussern, eine Entwicklung von Elektrizität stattfindet, welche zu beweisen scheint, dass die einfachen oder zusammengesetzten Atome im Momente des Eingehens in Verbindungen zwei verschiedene elektrische Zustände anzunehmen scheinen, welche so lange dauern, als die Verbindung dauert und wieder aufhören, wenn die Verbindung aufhört.

XXVI.

Vergleichende Untersuchung des goldführenden Sandes von Californien, Neu-Granada und dem Ural.

Von

Dufrénoy.

(C. R. XXIX, 193.)

Ich habe 5 verschiedene Proben des goldführenden Sandes aus Californien, durch den französischen Consul zu Monte-Rey gesendet, untersucht; sie bestehen:

1) aus zwei Proben goldhaltiger Erde, von der Oberfläche gesammelt, an zwei verschiedenen Stellen des Thales des Sacramento.