die Berührungsflächen der feuchten Scheiben und Metallplatten? Natürlich muß die Entscheidung dieser Frage auf den Werth von S in vorstehenden Formeln den unterschiedensten Einfluß haben. Ich hoffe, mittelst einer elektrometrischen Vorrichtung, die ich mir dazu fertigen lasse, hierauf bald eine bestimmte Antwort geben zu können. Einige vorläufige Versuche scheinen mir anzuzeigen, daß bloß die Aufsendläche in Betracht zu ziehen sey.

IV. *Einige Bemerkungen über Fechner's „Rechtfertigung der Contact-Theorie des Galvanismus;“ von C. F. Schönbein.*

Es ist meine Absicht nicht, hier in eine specielle Erörterung der Arbeit einzutreten, welche der eifrige und verdiente Forscher auf dem galvanischen Gebiete unter obigem Titel neulichst in den Annalen veröffentlicht hat. Die Würdigung der Einwürfe, welche von Fechner gegen die Fundamentalversuche De la Rive's vorgebracht worden sind, überlasse ich vor der Hand dem Genfer Physiker selbst, der nach so starken Angriffen das wissenschaftliche Publicum wohl nicht lange auf seine Vertheidigung warten lassen kann. Ich gedenke in dieser Abhandlung hauptsächlich nur den Versuch zu besprechen, welchen Fechner als *Experimentum crucis* gegen die chemische Theorie geltend zu machen sucht, und von dem Seite 509 in No. 12, 1837, der Annalen die Rede ist. Zunächst will ich die Resultate anführen, die in Beziehung zu dem fraglichen Gegenstand stehen, und zu welchen mich meine neueren Volta'schen Untersuchungen geführt haben. Ich bediente mich bei denselben eines Galvanometers, das einige Tau-

send Windungen hat, mit einem äußerst leicht beweglichen astatischen System von Nadeln versehen ist, und das somit einen hohen Grad von Empfindlichkeit für Volta'sche Ströme besitzt.

Erste Reihe von Versuchen. Zehn möglichst gleiche Zink-Kupferplattenpaare wurden zu einem Becherapparate so angeordnet, daß die Stellung der einen Hälfte der Paare widersinnig in Bezug auf die andere Hälfte war. Als Flüssigkeit diente gewöhnliches Brunnenwasser. Im Augenblick des Schließens dieser Säule erfolgte eine schwache Ablenkung der Nadel, aber nach wenigen Minuten schon kehrte dieselbe auf Null zurück, und es blieb das Stromgleichgewicht fortdauernd ungestört. Wurde aber, nachdem die Säule einige Zeit geschlossen war, ein Element aus dem einen der beiden Zellensysteme herausgenommen, so ergab sich beim Wiedereintauchen desselben eine Abweichung der Nadel im Sinne des anderen Systems, welche Ablenkung bald etwas mehr, bald etwas weniger, als 20° betrug. Liefs man die Säule geschlossen, so kehrte die Nadel schnell auf Null zurück.

Zweite Reihe von Versuchen. Bestand das Stromgleichgewicht zwischen den beiden vorhin erwähnten Zellensystemen, und wurde zu dem Wasser des einen Zellensystemes $\pi\upsilon\sigma$ gewöhnlicher Schwefelsäure zugefügt, so zeigte sich im Augenblicke des Schließens der Säule ein Uebergewicht des Stromes auf Seite der Säurezellen, was durch eine Abweichung der Nadel um einen halben Umkreis in dem angegebenen Sinne angezeigt wurde. Liefs man die Säule geschlossen, so stellte sich das Stromgleichgewicht in ganz kurzer Zeit wieder her. War dieser Zustand eingetreten, so konnte man mittelst der Platindrähte, welche die Enden der Zellensysteme mit dem Galvanometer leitend verbanden, oder auch durch ein den Säurezellen zugehöriges Plattenpaar die Säure öffnen und schließen, ohne dadurch das elektrische Gleichgewicht zu stören. Wurde aber ein Element aus den

Wasserzellen entfernt und dann wieder in seine vorige Stelle gebracht, so ergab sich eine Ablenkung im Sinne der Säurezellen, die etwa 50° betrug; ja, was merkwürdig ist, eine Abweichung im gleichen Sinne, nur eine etwas schwächere, erfolgte, wenn man ein Plattenpaar nur etwas hob und wieder senkte. Bald aber trat auch in diesen beiden Fällen wieder das Stromgleichgewicht ein. Eine andere sonderbare, von mir beobachtete Thatsache, die Erwähnung verdient, ist die, daß wenn durch Oeffnen und Schließen der Säule mittelst eines Elementes der Wasserzellen, das Stromgleichgewicht gestört wurde, unmittelbar nachher auch eine Ablenkung der Nadel im gleichen Sinne, jedoch in etwas schwächerem Grade, erhalten werden konnte, dadurch, daß man durch einen der Platindrähte oder durch ein Plattenpaar der Säurezellen die Verbindung der Säule mit dem Galvanometer aufhob und wieder herstellte. Einige Minuten reichten jedoch immer hin, die Säule, wenn man sie in Ruhe ließ, zu indifferenziren, d. h. in einen Zustand des elektrischen Gleichgewichtes zu versetzen, aus welchem sie allein nur wieder durch Wegnahme und Wiedereinsetzung, oder durch Hebung und Senkung eines Elementes der Wasserzellen gebracht werden konnte. Die Größe der Stromdifferenz, welche durch das angegebene Mittel erzielt wurde, zeigte sich sonderbarerweise zu verschiedenen Zeiten, wo der Versuch angestellt wurde, sehr verschieden; ja manchmal war es gar nicht möglich, die Säule auf die erwähnte Weise elektrisch zu differenziren; obgleich die Umstände ganz so zu seyn schienen, wie in den Fällen, wo das Gegentheil erfolgte. Bei Anwendung eines Wassers, das auf 100 Th. einen Theil Schwefelsäure enthielt, zeigte sich im Momente der Schließung der Säule eine Abweichung von 90° im Sinne der Säurezellen, die sich aber bald auf Null reducirte. Das gleiche Resultat wurde erhalten bei Verwechslung der Plattenpaare der beiden Zellsysteme;

auch konnte die Säule auf die oben angegebene Weise differenzirt werden. Bei $1\frac{1}{2}$ Th. Säure keine Ablenkung; bei 2 Th. dito; bei $2\frac{1}{2}$ Th. anfangs ganz schwache Ablenkung im Sinne der Wasserzellen. Wurde bei diesem Versuche das Wasser, das einige Stunden functionirt hatte, durch frisches ersetzt, so erfolgte beim Schließen der Säule eine Abweichung von 90° im Sinne der Säurezellen, welche aber nur von ganz kurzer Dauer war, und der schon nach kaum einer Minute das Gleichgewicht folgte. Bei 3 Th. Säure keine Abweichung, bei $3\frac{1}{2}$ dito; bei 4 nur eine augenblickliche im Sinne der Säurezellen; bei $4\frac{1}{2}$ keine; bei 5 dito; bei $5\frac{1}{2}$ nur eine schwache augenblickliche im Sinne der Säurezellen; bei 6 dito, aber im Sinne der Wasserzellen; bei 7 und 8 dito, um etwa 40° ; bei 9, 10, 11 keine Abweichung; bei 15 starke Abweichung im Sinne der Säurezellen, schnell trat jedoch wieder Gleichgewicht ein; bei 20 Th. Säure und 100 Th. Wasser keine Abweichung.

Dritte Reihe von Versuchen. Enthielt das eine Zellensystem ein Gemisch aus 100 Th. Wasser und 1 bis 10 Th. gewöhnlicher Salzsäure bestehend, während das andere System blofs Wasser hatte, so erfolgte keine Ablenkung der Nadel; bei 15 Th. Säure anfänglich auch keine, bald aber wurde die Nadel um 40° im Sinne der Wasserzellen abgelenkt; sie kehrte jedoch wieder auf Null zurück, um aber später wieder in der angegebenen Richtung abzuweichen. Dieser Wechsel von Gleichgewicht und Störung desselben trat verschiedene Male ein. Bei 20 bis 25 Th. Säure ziemlich lang dauernde Abweichung von 40° im Sinne der Wasserzellen. Bei 30 Th. Säure wurde im gleichen Sinne die Nadel mehrere Male im Kreise herumgetrieben: Der gleiche Versuch mit 25 und 30 Th. zu einer andern Zeit angestellt, lieferte ein ganz anderes Resultat; es wurde nämlich das Gleichgewicht weder in dem einen noch andern Sinne gestört.

Vierte Reihe von Versuchen. Enthielt das eine Zellensystem bloß Wasser, das andere eine Flüssigkeit die aus 100 Th. Wassers und 5, 10, 15, 20 Th. gewöhnlicher Salpetersäure bestand, so blieb beim Schließen der Säule die Nadel in vollkommener Ruhe. Bei 25 Th. Säure ergab sich eine Abweichung von 50° im Sinne der Wasserzellen, und zwar eine ziemlich lang andauernde; bei 30 Th. schwächere Ablenkung in gleichem Sinne; bei Verwechslung der Plattenpaare der Systeme zeigte sich im letzteren Versuche gar keine Stromdifferenz. Es verdient hier noch bemerkt zu werden, daß in den meisten der angeführten Fälle, wo das Stromgleichgewicht entweder schon beim Schließen der Säule bestand oder bald nachher eintrat, die Plattenpaare der Wasserzellen durch Platindrähte ersetzt werden konnten, ohne daß dadurch eine wesentliche Veränderung in dem elektrischen Zustand der Säule herbeigeführt worden wäre; und erfolgte auch anfänglich eine Störung des Gleichgewichts, so stellte sich dasselbe in wenigen Augenblicken wieder her.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich nun als Hauptresultat, daß nur in seltenen Fällen die Ungleichheit der Flüssigkeit der beiden Zellensysteme ein elektrisches Uebergewicht des einen Systemes über das andere bestimmt, und daß in dem Falle, wo die Plattenpaare beider Systeme gleich sey, das Stromgleichgewicht die Regel ist. Wenn ich anders die Angaben Fechner's richtig verstanden habe, so scheinen dieselben die Behauptung zu enthalten, daß, falls zwischen den Systemen der in Wasser befindlichen Plattenpaare elektrisches Gleichgewicht besteht, dieses gestört werde, wenn man in eines der Systeme Säure bringt, und zwar so, daß das unter solchen Umständen eintretende Uebergewicht auf Seite der Wasserzellen wäre. Würde dem wirklich so seyn, so stände diese Thatsache, wie mir scheint, im Widerspruche mit den Grundsätzen der Con-

tathypothese; denn diesen zufolge wirkt, nach Fechner's eigenen Worten, »die Zuftigung der Salzsäure verstärkend nur durch Verminderung des in der Kette vorhandenen Leitungswiderstandes, und diese Verminderung kommt der Elektricität, welche sich durch Contact in den Zellen ohne Säure entwickelt, in ihrem Kreisläufe durch die ganze Kette eben so gut zu Statten, als der Elektricität der Plattenpaare, die sich unmittelbar in der sauren Flüssigkeit befinden.« Wenn dieses der Fall ist, wie kann denn, da nach der Volta'schen Theorie beide Systeme der Elemente eine gleiche Menge von Elektricität entwickeln, unter den obwaltenden Umständen eine Stromdifferenz entstehen? Wie mir vorkömmt, dürfte, eine genügende Antwort auf diese Frage zu geben, der Contacthypothese sehr schwer fallen. Wie ich aber vorhin schon bemerkte, sind die Stromdifferenzen nur seltene, und ich möchte sagen nur zufällige Ausnahmen von der Regel, und es findet, gerade so, wie es Volta's Ansicht verlangt, durchschnittlich elektrisches Gleichgewicht statt.

Aber steht denn ein solches Gleichgewicht bei einer so großen Differenz der beiden Zellsysteme in Bezug auf die in derselben stattfindenden chemischen Thätigkeiten im Widerspruche mit den Grundsätzen der chemischen Theorie? Ich antworte mit Nein, und glaube diese Behauptung durch folgende Gründe rechtfertigen zu können. Die chemische Theorie nimmt allerdings an, daß das Quantum der in einer hydroelektrischen Kette entwickelten Elektricität in einem directen Verhältnisse zu der Summe der in ihr stattfindenden chemischen Thätigkeiten stehe, und ich sollte denken, daß die Richtigkeit einer solchen Annahme durch die Faraday'schen Resultate außer allen Zweifel gestellt worden ist. Zu gleicher Zeit behauptet aber auch die nämliche Theorie, daß die an den Endgliedern einer Säule auftretenden entgegengesetzten Elektricitäten, falls dieselbe geschlossen ist,
auf

auf zwei Wegen mit einander sich vereinigen. Ein Theil dieser Elektricitäten gleicht sich durch die Säule selbst aus, wodurch dasjenige entsteht, was De la Rive *contrecourant* nennt; ein anderer Theil aber vereinigt sich durch das die Pole der Säule verbindende Leitungsmittel, und hierin haben wir das, was man gewöhnlich als den eigentlichen Strom der Säule betrachtet. Je schlechter nun die Leitungsfähigkeit des Mediums, durch welches die Pole mit einander communiciren, und je geringer der Leitungswiderstand ist, den die Säule selbst einem Strome entgegensetzt, eine um so grössere Menge von Elektricitäten vereinigt sich innerhalb der Kette. Wie die Erfahrung lehrt, kann das Mißverhältniß zwischen der Leitungsfähigkeit der Säule und derjenigen des Mittels, das die Pole verbindet, so groß werden, daß durch letzteres keine meßbare Strommenge mehr geht.

Nehmen wir nun vorerst in unserer oben beschriebenen Vorrichtung an, nur das System der Säurezellen erzeuge Elektricität, und betrachten wir die übrigen Theile des Apparates bloß als Verbindungsmittel der Pole der Säule, welche durch das Säurezellensystem gebildet wird. Es ist offenbar, daß der Leitungswiderstand, den das die Pole verbindende Medium in dem vorliegenden Falle leistet, sehr groß, und um vieles bedeutender ist, als der Widerstand, den die nach Vereinigung strebenden Elektricitäten in dem Säurezellensystem selbst zu überwinden haben. Aus diesem Grunde wird daher auch durch den Galvanometerdraht nur ein sehr kleiner Bruchtheil des von der Säule erzeugten Stromes gehen. Wendet man zur Verbindung der Wasserzellen anstatt der Zink-Kupferplattenpaare Platin an, so wird dadurch der Leitungswiderstand so sehr vermehrt, daß durch den Galvanometerdraht, d. h. durch die Wasserzellen nicht mehr ein Strom sich bewegt, der im Stande wäre, selbst einen höchst empfindlichen Multiplicator zu afficiren. Werden die Wasserzellen ebenfalls durch ho-

mogene Leitungsbogen, welche aus leicht oxydirbaren Metallen, z. B. aus Eisen, Kupfer, Zink etc., bestehen, mit einander verbunden, so erfolgt eine Abweichung der Nadel im Sinne der Säurezellen. Dieses Resultat erklärt sich ganz einfach aus der Verminderung des Leitungswiderstandes; denn nach De la Rive's, Faraday's, Fechner's und meinen eigenen Untersuchungen leisten Metalle, welche zwischen eine Flüssigkeit gestellt und von dieser chemisch afficirt werden, einem Strome geringeren Widerstand, als der ist, den unter sonst gleichen Umständen Metalle zeigen, die chemisch indifferent gegen die stromleitende Flüssigkeit sind. (Versteht sich von selbst, daß, im Fall diese Flüssigkeit Wasser ist, zunächst der in demselben aufgelöste Sauerstoff chemisch auf die erwähnten oxydirbaren Metalle wirkt; es kommen jedoch auch hiebei noch chemische Tendenzen mit in's Spiel.) Da ein Verbindungsbogen aus Kupfer-Zink weniger Leitungswiderstand verursacht, als ein solcher aus Platin, so müßte, oben Gesagtem zufolge, eine Abweichung im Sinne der Säurezellen erfolgen, im Fall die Wasserzellen vermittelt Kupfer-Zinkbögen communicirten und letztere nur als Leiter wirkten. Wie schon erwähnt, findet in der Regel eine solche Abweichung nicht statt, und andererseits wissen wir, daß die Kupferzinkpaare im Wasser für sich selbst einen Strom verursachen, hinsichtlich seiner Richtung entgegengesetzt demjenigen, der in den Säurezellen entsteht. Aus diesen beiden That-sachen folgt nun, daß ersterer Strom gerade hinreicht, um demjenigen Strome das Gleichgewicht zu halten, welcher von den Säurezellen aus durch den Galvanometerdraht in die Wasserzellen etc. gehen würde, falls in den letzteren die Kupfer-Zinkbogen bloß als Leiter sich verhielten. Es ergibt sich, mit andern Worten, aus diesen That-sachen die Gleichheit beider in Rede stehenden Ströme. Daß in der That unter den angegebenen Umständen die Ruhe der Galvanometernadel auf der Gleich-

heit dieser Ströme beruht, ergibt sich auch aus dem Umstande, daß jene im Sinne der Säurezellen abweicht, sobald man ein Plattenpaar der Wasserzellen umkehrt und eine Ablenkung im Sinne der Wasserzellen eintritt, wenn ein Plattenpaar der Säurezellen in Bezug auf die Anordnung der übrigen diesen Zellen angehörigen Elemente widersinnig gestellt wird; und zwar ist die GröÙe der Abweichung in beiden Fällen die gleiche. Es würde auch zu weit führen, wenn ich hier in eine weitere Erörterung der Frage mich einließ, warum die beiden fraglichen Ströme gleich groß seyen; ich will nur so viel bemerken, daß diese Gleichheit in Verbindung steht mit der bekannten Thatsache, gemäß welcher zwei Säulen aus der gleichen Art und Anzahl Volta'scher Elemente zusammengesetzt, aber, verschiedene flüssige Leiter habend, dieselbe elektrische Tension an ihren Polen zeigen. Diese Thatsache ist von De la Rive in neuester Zeit mehr Male im Sinne der chemischen Theorie besprochen worden, und ich werde später bei einer anderen Gelegenheit auch wieder auf sie zurückkommen.

Was nun die Ursache der Stromdifferenzen betrifft, welche, meinen oben angeführten Versuchen zufolge, bisweilen eintreten, sowohl im Sinne der Wasserzellen, als auch in demjenigen der Säurezellen, so liegt dieselbe wohl zunächst in Veränderungen begründet, welche die Plattenpaare in Bezug auf ihr Stromleitungsvermögen erleiden. Da die fraglichen Differenzen durchschnittlich sehr klein sind, indem sie nur durch die empfindlichsten Galvanometer angezeigt werden, so folgt auch, daß die Leitungsmodificationen der Plattenpaare nur sehr unbedeutend sind. Wodurch nun aber diese Veränderungen veranlaßt werden, ob durch die chemische Einwirkung der Flüssigkeiten der Zellen auf die Metalle, ob durch mechanische Einflüsse, oder ob sie zusammenhängen mit den Erscheinungen, welche Ritter an den sogenannten secundären Säulen beobachtet hat, weiß ich dermalen

noch nicht anzugeben. Ich werde jedoch, sobald ich die nöthige Muße hiezu habe, diese interessante Thatsache, wie auch die oben erwähnte Differenzirung unserer symmetrisch widersinnig gebauten Säule zum Gegenstande genauer Untersuchungen machen.

Voranstehende Erläuterungen, denke ich, sollten genügen, um darzuthun, daß das Resultat des Versuches von Fechner in keinerlei Art von Widerspruch steht mit den Grundsätzen der chemischen Theorie. Um Argumente gegen letztere vorzubringen, von der Art, wie die es sind, welche so eben Gegenstand der Besprechung waren, hätte übrigens meines Erachtens der genannte Naturforscher gar nicht nöthig gehabt die eine Hälfte seiner Säule widersinnig zu construiren. Wird z. B. die eine Hälfte der Zelle mit Säure, die andere Hälfte mit Wasser gefüllt, und werden sämtliche Plattenpaare nach dem Schema der Volta'schen Säule, d. h. alle rechtsinnig, angeordnet, so ist es eine bekannte Thatsache, daß der Strom, der aus der ganzen Säule resultirt, viel schwächer ist, als der Strom, den für sich allein die Hälfte der in die Säure eintauchenden Plattenpaare liefert; ja eine geringere Anzahl, als die Hälfte dieser Elemente würde schon die Kraft der ganzen Säule übertreffen. Offenbar könnte man nun auch mit Fechner fragen: Warum, wenn nach der chemischen Theorie die Quantität des Stromes proportional ist der Summe der chemischen Thätigkeiten, zeigt sich der Strom der ganzen Säule schwächer, als der eines Theiles derselben; findet doch im Theil eine geringere chemische Action statt, als im Ganzen? Allerdings müßte die Beantwortung dieser Frage für die chemische Theorie eine baare Unmöglichkeit seyn, würde dieselbe den Leitungswiderstand völlig unbeachtet lassen. Dieß thut sie bekanntlich aber nicht nur nicht, sondern sie würdigt eben so sehr, als es nur immer die Volta'sche Hypothese thun kann, diesen für die Theorie der Säule so wichtigen Um-

stand. Da übrigens De la Rive in seinem *Memoir: Recherches sur la cause de l'Ectricité voltaïque*, 1836, den Gegenstand, der sich auf die letztgestellte Frage bezieht, umständlich besprochen hat, so bedarf es von meiner Seite auf dieselbe keiner Antwort mehr. Was das von Fechner, Seite 511 unter 5), gegen die chemische Theorie Gesagte betrifft, so erscheint mir dasselbe eben so wenig begründet, als ich dessen vorhin erwähnten Versuch als *Experimentum crucis* gegen die von mir vertheidigte Ansicht betrachten konnte. Da ich in diesem Aufsätze noch einige andere Gegenstände zu besprechen habe, so vermag ich jetzt nicht in eine specielle Erörterung des fraglichen Einwurfes einzutreten, und ich muß mich begnügen, demselben nur wiederholt die allgemeine Bemerkung entgegenzustellen, daß nach den Grundsätzen der chemischen Theorie die in den Endgliedern einer Säule frei werdenden Elektricitäten, theils durch die letztere selbst, theils durch den Schließungsdraht mit einander sich vereinigen, und daß die Quantität der auf ersterem Wege sich ausgleichenden Elektricitäten die Menge derjenigen Elektricitäten, welche auf dem zweiten Wege zusammentreten, um so mehr übertrifft, je größer das Quantum der an den Polen entbundenen $-E$ und $+E$, und je bedeutender der Leitungswiderstand des Schließungsdrahtes ist.

F. erwähnt in seiner Abhandlung des von mir in den *Annalen* (Bd. XXXIX S. 351) bekannt gemachten Versuches, und spricht demselben alle Beweiskraft zu Gunsten der chemischen Theorie ab. Wenn ich zu vorzeitig einen Schluss aus dem Resultate meines Versuches gezogen habe, so kann ich mich wenigstens damit trösten, daß ein Meister der elektrischen Wissenschaft, Faraday, unabhängig von mir in den ganz gleichen Fehler verfallen ist; denn derselbe hat aus dem Verhalten eines aus Platin und passivem Eisen bestehenden und in Salzsäure eintauchenden Plattenpaares eine Folgerung

abgeleitet, welche mit der meinigen vollkommen übereinstimmt. (Siehe *Philosoph. Mag. Vol. IX p. 60, 1836.*) Der von F. gemachte Vorwurf trifft daher den berühmten englischen Naturforscher eben so stark, als meine Wenigkeit. Indessen ist es mir doch nicht möglich, das über die Richtigkeit unseres Schlusses gefällte Urtheil als entscheidend zu betrachten; denn die Gründe, auf welche sich dasselbe stützt, sind, wenn ich mich des Ausdrucks bedienen darf, Partheigründe, und keine solche, die in der ganzen physikalischen Welt unbestrittene Gültigkeit haben.

Sagen, daß passives Eisen ein negatives Metall sey, heißt in der Sprache der chemischen Theorie nichts anderes, als daß dasselbe weniger leicht chemisch afficirt oder oxydirt werde, als gewöhnliches Eisen. Wenn man aber nun Fechner auch wirklich zugesteht, das passive Eisen sey ein sogenanntes negatives Metall, wie kommt es denn, daß wenn man dasselbe z. B. mit Kupfer Voltaisch combinirt und ein solches Paar in Kupfersvitriollösung eintaucht, es (das Eisen) auf einmal wieder ein positives Metall, d. h. Kupfer fallend wird? Wie mir scheint, enthält die Theorie des genannten Naturforschers keinen Grund für irgend eine Veränderung in dem elektromotorischen Verhalten des Eisens unter den angegebenen Umständen.

Eben so schwer möchte es auch F. seyn anzugeben, warum das natürliche Eisen, in Volta'scher Verbindung mit dem passiven, letzteres wieder zum positiven Metalle macht, wenn jenes zuerst in Salpetersäure taucht, und warum umgekehrt das natürlich positive Eisen in den sogenannten negativen Zustand tritt, wenn man es nach dem passiven Eisen in die genannte Säure einführt. Da Fechner's Theorie zufolge die chemische Action keine Elektrizitätsquelle ist, so sollte, wird z. B. passives Eisen mit natürlichem combinirt, es in Bezug auf den elektrischen Erfolg völlig einerlei seyn, welches dieser beiden

Metalle zuerst in die Salpetersäure eintaucht; es sollte das negative Eisen bei jeder Schließungsweise der Kette fortfahren, seinen elektromotorischen Charakter beizubehalten. Meinen Versuchen zufolge verhält sich das passive Eisen zum gewöhnlichen, im Fall mit dem letzteren die Kette geschlossen wird, negativ; es behält diesen Charakter aber nur einige Augenblicke, und schnell hört jeder Gegensatz zwischen beiden Metallen auf. Taucht man umgekehrt das natürliche Eisen zuerst in gewöhnliche Salpetersäure, so zeigt sich das passive Metall ebenfalls nur für wenige Momente negativ, und sobald es thätig geworden ist, hört jede elektrische Strömung auf. Bringt man einen Eisendraht, der durch wiederholtes Eintauchen in Salpetersäure von 1,35 unthätig gemacht worden ist, in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so kann derselbe ziemlich lange in letzterer stehen, ohne eine Kupferfällung zu veranlassen. Combiniert man aber einen solchen Draht mit Kupfer, und läßt das Paar in die gleiche Metallsalzlösung treten, so schlägt sich augenblicklich Kupfer an dem Eisen nieder. Wird das Galvanometer zwischen das Kupfer und das passive Eisen gebracht, so zeigt sich, daß ersteres Metall im Augenblicke des Eintauchens noch positiv gegen das Eisen ist; allein schnell folgt Kupferfällung am Eisen und damit auch eine Umkehrung des Stromes. Gewöhnliches Eisen, Zink, Zinn, Kadmiun, kurz Metalle, welche chemisch auf die Kupfersalzlösung, wenn auch noch so schwach, wirken, veranlassen die gleiche Erscheinung. Anders aber verhalten sich diejenigen metallischen Körper, welche vollkommen chemisch indifferent gegen das Kupfersalz sind, wie z. B. chemisch reines Gold und Platin. Silber, das nur Spuren von einem leichter oxydirbaren Metalle enthält, wie z. B. Kupfer, wirkt wie dieses Metall. Daß letzteres von einer Kupferoxydsalzlösung chemisch afficirt wird, ist eine bekannte Thatsache, und deswegen macht auch das Kupfer keine Aus-

nahme von der vorhin angegebenen Regel. Der Umstand nun, daß das mit dem passiven Eisen Voltaisch combinirte Metall von der Flüssigkeit, welche das Plattenpaar aufnimmt, chemisch angegriffen wird, wirkt so entscheidend auf das Resultat, d. h. auf das chemische und elektrische Verhalten des Eisens, ein, daß man, bei vorurtheilsfreier Beurtheilung der in Rede stehenden That-sachen, wohl kaum umhin kann, als primitive Ursache des positiv und chemisch Thätigwerdens des negativen und chemisch unthätigen Eisens die chemische Action des Metalles zu betrachten, welches mit dem Eisen verbunden ist. Gesteht man aber die chemische Thätigkeit diese Rolle zu, so erklärt man jene damit auch als Elektrizitätsquelle.

Nach Fechner's Meinung besteht der passive Zustand des Eisens in einer eigenthümlichen Veränderung der Oberfläche dieses Metalles, welche Veränderung sowohl durch Salpetersäure als salpetersaures Silberoxyd veranlaßt werden kann. Ob nun gleich diese Substanzen, und, wie ich anderwärts gezeigt habe, auch die salpetrische Säure, die Auflösungen der Quecksilbernitrate, Gold, Platinsalze etc. dieselbe Wirkung auf das Eisen hervorbringen; so ist von mir, namentlich in meinem Werkchen: »Ueber das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff,« dargethan worden, daß die Passivität dieses Metalles durch einen elektrischen Strom von bestimmter Richtung und Intensität hervorgerufen werden kann, und daß die meisten Passivierungsmethoden, wo nicht alle, auf einer solchen Stromwirkung beruhen. Schließt man z. B. eine Volta'sche Säule mit einem gewöhnlichen Eisendrahte, indem man denselben in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd eintauchen läßt, so schlägt sich keine Spur Kupfers an dem Eisen nieder, und es entwickelt sich an diesem Metall Sauerstoffgas, gerade so wie am Platin. Wird aber das Kreisen des Stromes nur für einen Augenblick unterbrochen, so findet sogleich Ku-

pferfällung am Eisendrahte statt. Dieser Versuch, wie viele andere ähnliche, die von mir in den Annalen und in dem vorhin angeführten Werkchen umständlicher beschrieben, als bis jetzt von den deutschen Physikern beachtet worden sind, scheinen zu beweisen, daß der eigenthümliche Zustand des Eisens eine Stromwirkung ist, die zunächst in einer Veränderung der Affinitätsverhältnisse dieses Metalles zum Sauerstoffe besteht, und die, merkwürdig genug, unter Umständen eintritt, wo man, unseren heutigen Theorien zufolge, gerade den entgegengesetzten Effect erwarten sollte.

Fechner muß annehmen, daß das Eisen, so lange es innerhalb der Kupferauflösung als positiver Pol einer Säule functionirt, ein negatives Metall sey. Ich weiß nun freilich nicht, in wiefern nach der Volta'schen Hypothese das positive Eisen ein negativer Körper gerade dadurch werden muß, daß es als positiver Pol dient. Man sollte meinen, dieser Umstand würde dazu beitragen die natürliche Positivität des Eisens, also auch seine Oxydirbarkeit eher zu vermehren als zu vermindern oder gar aufzuheben. Ich bin freilich auch außer Stande zu sagen, auf welche Weise der elektrische Strom den chemischen Charakter des fraglichen Metalles verändert, und ich muß mich bis jetzt noch darauf beschränken, die Thatsache zu statuiren. Allein dieß nöthigt mich, bei meiner Ansicht über den Quell der Volta'schen Electricität durchaus nicht eine Annahme zu machen, die zu den Grundsätzen der chemischen Theorie so übel paßt, als die vorhin besprochene zu den Principien der Voltaisten.

Bei der theoretischen Wichtigkeit des in Rede stehenden Gegenstandes sey es mir erlaubt, hier eine Meinung über die Ursache der Passivität des Eisens auszusprechen, auf welche ich zwar keinen besonderen Werth lege, die aber, weil bis jetzt alle gemachten Erklärungsversuche gescheitert sind, doch einige Beachtung verdie-

nen dürfte. Die heutige Chemie erklärt die Verschiedenheit der Eigenschaften qualitativ und quantitativ gleich zusammengesetzter (isomerer) Körper aus einer verschiedenen Verbindungsweise der kleinsten Theilchen ihrer constituirenden Elemente. Sollte es nun nicht möglich seyn, daß, unter gegebenen Umständen, auch gleichartige Atome sich verschiedenartig gruppiren, und somit verschiedenartige Körper bilden könnten? Der Schwefel, der Phosphor und das Selen beweisen in der That, daß derselbe einfache Stoff im Stande ist, in verschiedenen Zuständen zu existiren. Diese Zustände beziehen sich allerdings zunächst nur auf physikalische Verhältnisse, z. B. auf die der Cohärenz und des Lichtes; es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß z. B. der zähe Schwefel und der bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Phosphor in einigen Beziehungen einen anderen chemischen Charakter haben, als der ist, den diese Substanzen in ihrem normalen Zustande besitzen. Auch dürfte sich der schwarze und rothe Phosphor unter gewissen Umständen chemisch anders als der gewöhnliche verhalten. Bis jetzt hat man freilich über diesen interessanten Gegenstand vom chemischen Standpunkte aus noch wenig oder keine Untersuchungen angestellt; allein es sind anderweitige Thatsachen genug, die zeigen, daß eine Veränderung des Cohärenzzustandes eines Körpers oft auch dessen chemischen Charakter modificirt. Derartige Cohärenzveränderungen sind bis jetzt hauptsächlich durch Hülfe der Wärme, in einigen Fällen aber auch durch die des Lichtes erzielt worden; ich erinnere in letzterer Beziehung an die Färbung, welche der Phosphor im Lichte erleidet. Wenn nun die beiden genannten Imponderabilien einen solchen Einfluß auf gewisse Körper ausüben, warum sollte nicht auch ein so mächtiges Agens, wie die strömende Elektricität, welche die innigsten chemischen Verbindungen der Elemente aufzuheben im Stande ist; ich frage, warum sollte ein Strom nicht auch in ge-

wissen Fällungen Veränderungen in der Molecularaggregation mancher Körper, z. B. also des Eisens, veranlassen können und damit auch deren chemische Eigenschaften modificiren? Wenn ich nun die Vermuthung ausspreche, daß der Strom einer Säule, der durch das Eisen z. B. in eine Auflösung von Kupfervitriol tritt, den Aggregatzustand dieses Metalles so verändert, daß dasselbe weder mit dem Sauerstoff des elektrolysirten Wassers, noch mit demjenigen des Kupferoxydes sich verbindet, so ist eine solche Conjectur allerdings neu, deswegen aber doch nicht mehr gewagt und mehr unwahrscheinlich als manche chemische Hypothesen, die heutigen Tages eines großen Ansehens genießten und für sehr plausibel gelten. Daß das Eisen in seinem eigenthümlichen Zustande nicht dauernd verharrt, beweist nichts gegen die Richtigkeit meiner Ansicht; denn es läßt sich sagen, daß die durch den Strom bewirkte Cohärenzmodification ein dem Eisen gleichsam aufgezwungener Zustand ist, ein Zustand der Spannung, der aufhören muß, sobald die Ursache, die ihn hervorgebracht hat, aufhört zu wirken; mit andern Worten, daß die Theilchen des Metalles wieder in ihre ihnen natürliche Lage zurückkehren, wie z. B. diejenigen einer gespannten Stahlfeder, sobald die Kraft, welche dieselben aus dieser Lage versetzte, nicht mehr thätig ist. Die Thatsache, daß passives Eisen, ohne sich in irgend einer Volta'schen Combination zu befinden, Jahre lang unangegriffen in gewöhnlicher Salpetersäure liegen kann, scheint auf den ersten Anblick hin mit der vorhin geäußerten Vermuthung allerdings ganz unverträglich zu seyn; allein es lassen sich doch Gründe denken, durch deren Annahme die anomale Erscheinung auf die Regel zurückgeführt werden kann. Wie z. B. eine concentrirte Kalialösung geschmolzenen Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur (nach meinen Erfahrungen selbst noch nahe bei 0°) vor dem Erstarren schützt, so läßt sich auch den-

ken, daß Salpetersäure von einem bestimmten Stärkegrade auf irgend eine Weise das in ihr befindliche passive Eisen verhindern könnte, in seinen normalen Aggregationszustand zurückzutreten. Wie meine Versuche gezeigt haben, kann sich dieses Metall in stark verdünnter Salpetersäure, gerade so wie in Kupfervitriollösung, nur unter Beihülfe eines Stromes passiv verhalten, und selbst in diesem Falle ist noch nöthig, daß das Eisen, ehe es innerhalb dieser Flüssigkeiten die Rolle des positiven Poles spielt, nicht chemisch angegriffen worden sey. (Siehe Annalen, S. 494 und 495 in No. 7, 1836.) Letztere Bedingung für die Erregung des passiven Zustandes ist meiner Ansicht nach von ganz besonderer Wichtigkeit, und scheint mir auf eine ganz eigenthümliche Beschaffenheit der kleinsten Theilchen des Eisens hinsichtlich ihrer chemischen Beziehungen zum Sauerstoff hinzudeuten. Es wäre nämlich nicht unmöglich, daß ein Eisentheilchen nicht nach allen Seiten hin ein in seiner Nähe befindliches Sauerstoffatom gleich stark anzöge; ja es liefse sich sogar als möglich denken, jedes Eisenmolecul habe zwei Hauptseiten, von der Art, daß die eine Seite gegen den Sauerstoffatom anziehend, die andere abstoßend wirkte. Vielleicht hat auch der Sauerstoff in Beziehung auf das Eisen zwei chemische Pole. Geben wir nun jedem Eisentheilchen einen solchen polaren Gegensatz, so läßt sich denken, daß ein Strom, der aus dem fraglichen Metall in eine der erwähnten Flüssigkeiten tritt, dessen Theilchen so richtet, daß deren chemische Pole der gleichen Art, d. h. die den Sauerstoff anziehenden, nach innen oder nach der Axe des durch das Metall gehenden Stromes gerichtet würden, die Pole aber, die den Sauerstoff abstoßen, nach außen, d. h. nach der Flüssigkeit. Würde im Gegentheil der Strom aus der Flüssigkeit in das Metall treten, so müßte, dieser Hypothese zufolge, die den Sauerstoff anziehenden Pole der Eisentheilchen nach außen gewen-

det werden, und diese somit mit dem ihnen dargebotenen Sauerstoff chemisch sich verbinden. Hiemit stimmt nun die Erfahrung vollkommen überein, denn passives Eisen geräth z. B. in gewöhnlicher Salpetersäure in chemische Thätigkeit, sobald es negativer Pol einer etwas kräftigen Kette wird. Was nun das gewöhnliche Eisen betrifft, so wären in demselben, nach der erwähnten Ansicht, dessen kleinste Theilchen in Bezug auf die Lage ihrer chemischen Pole ungefähr so aggregirt, wie sich Ampère in dem gleichen Metalle, bevor es im gewöhnlichen Sinne des Wortes magnetisirt ist, die Molecularströme hinsichtlich ihrer respectiven Richtung zusammengestellt denkt. Bei einer solchen regellosen Anordnung der Theilchen müßten nothwendig auf der Oberfläche des gewöhnlichen Eisens anziehende und abstossende Pole sich befinden, und es müßte dieselbe (die Oberfläche) daher z. B. von Salpetersäure und Kupfervitriollösung angegriffen werden, im Fall das Metall nicht als die Anode eines Stromes diene. Man könnte vielleicht einwenden wollen und sagen, daß der starre Zustand des Eisens der erwähnten Richtung seiner Theilchen oder überhaupt der Veränderung seiner natürlichen Cohärenzverhältnisse ein unüberwindliches Hinderniß entgegenzusetzen müßte. Daß die Theilchen fester Körper ihre gegenseitige Lage verändern können, obue deshalb erst vorher in den flüchtigen Zustand versetzt werden zu müssen, lehren viele Beispiele, und es hat in der allerneuesten Zeit namentlich Gustav Rose in seiner so interessanten Arbeit über die Bildung des Kalkspaths und des Aragonits dargethan, daß dieser in jenen durch schwache Glühbitze umgewandelt werden kann. Was nun die Wärme in dem einen Falle zu thun im Stande ist, das sollte wohl auch ein Strom in dem andern vermögen.

Zum Schlusse dieser Abhandlung sey es mir erlaubt noch folgende Bemerkungen zu machen. Es könnte wohl seyn, daß die oben supponirte chemische Polarität der

kleinsten Theilchen des Eisens auch im Zusammenhange stände mit den so ausgezeichneten magnetischen Eigenschaften dieses Metalles. Wenn nämlich nach der Ampère'schen Theorie angenommen werden muß, daß um jedes Molecül des gewöhnlichen Eisens selbst fortdauernd ein Strom kreist, so läßt sich denken, die Ursache dieser Strömung liege eben in dem in Rede stehenden chemisch polaren Zustande der Eisenatome. So viel mir bekannt ist, hat Ampère seine Ströme im Eisen nur postulirt, oder vielmehr dieselben aus den magnetischen Wirkungen des Metalles erschlossen, ohne aber über deren Ursache irgend eine Meinung aufzustellen.

Eben so dürfte vielleicht die Annahme, daß nicht nur die kleinsten Theilchen des Eisens, sondern auch diejenigen anderer Stoffe chemisch polar seyen, den Isomerismus, wie auch die damit mehr oder weniger zusammenhängende Dimorphie, die man bis jetzt mehr nur constatirt, als eigentlich erklärt hat, etwas begreiflicher machen. Je nach der gegenseitigen Lage der Pole der kleinsten Theilchen eines zusammengesetzten Körpers würden sich letztere mehr oder weniger anziehen, in einem mehr oder weniger stabilen chemischen Gleichgewicht sich befinden; würde die zusammengesetzte Substanz diese oder jene Form etc. haben. Wie gewagt der ausgesprochene Gedanke auch erscheinen mag, so glaube ich doch, daß er die Beachtung der theoretischen Chemiker verdient.

Basel, den 12. April 1838.

V. *Nachtrag zu den galvanischen Combinationen; von Wilhelm Delffs.*

Im achten Bande der zweiten Reihe dieser Annalen, S. 464, habe ich an mehreren Combinationen den Satz nachgewiesen, daß der *Spannungsunterschied*, nicht aber