VI.

Ueber die Wiederherstellung eines Metalls durch ein anderes,

und über die Eigenschaft der thierischen Blase Flüssigkeiten durch sich hindurch zu lassen, und sie in einigen Fällen anzuheben;

von

N. W. FISCHER, Prof. zu Breslau.

(e. Ausz. a. mehr, im März u. Apr. 1821 geh. Vorl. in d. Schl. Gef. f. vat. Cult.)

In einem Aufsatze: „Kritische Untersuchungen einiger Erscheinungen,“ welche als Wirkung der galvanischen Action erklärt worden sind, habe ich mich schon früher zu zeigen bemüht, (in den Abhandl. d. k. Akad. d. Wissensch. in Berlin aus den Jahren 1814 u. 1815; Physikal. Klasse S. 241 f.), daß mehrere Erscheinungen, welche man aus dem Reiche des chemischen in das des galvanischen Processes versetzen zu müssen glaubte, entweder allein durch die chemische Verwandtschaft bedingt sind, oder doch weit mehr zu den chemischen Wirkungen, als den galvanischen gehören. Es sey mir erlaubt, bei der geringen Verbreitung dieser akademischen Abhandlungen das Wesentliche meiner damaligen Ansicht, die in der Einleitung zu jenem Aufsatze umständlich angegeben ist, hier bei der kurzen Darstellung meiner Versuche näher zu erörtern.

1.

Ueber den Unterschied, welcher zwischen chemischen und galvanischen Erscheinungen Statt findet.

So gegründet auch die allgemeine Annahme von der Identität der chemischen Verwandtschaft und der electrischen Spannung, und die Meinung ist, daß die che-

mische Verwandtschaft einzig und allein auf dem electrischen Gegensatz beruhe, so wird doch Niemand anstehen, bestimmte Erscheinungen als chemische, und andre als galvanische zu bezeichnen. Die Niederschläge, welche Sauerkleefäure mit Kalksalzen oder Schwefelsäure mit Barytsalzen hervorbringt, wird jeder als eine chemische Wirkung betrachten, wenn er auch den Grund der chemischen Verwandtschaft dieser Säuren zu diesen Grundlagen in dem electrischen Gegensatz derselben setzt; die Zersetzung von Wasser dagegen, welches der Wirkung zweier galvanischen Pole mittelst Platindrähte ausgesetzt ist, wird jeder als eine electrische Wirkung anerkennen. Je nachdem nach den Bedingungen des Processes die chemische oder die electrische Thätigkeit vorwaltend wirksam ist, betrachten wir die Erscheinung als chemische oder als electrische. Diese Bedingungen, welche zum Hervorbringen der Wirkung erforderlich sind, hatte ich daher auch einzig und allein bei meiner angegebenen Untersuchung vor Augen, aus welcher unter andern das Ergebnis hervorging, daß *die Wiederherstellung eines Metalls aus seiner Auflösung durch ein anderes Metall im Allgemeinen zu den chemischen Wirkungen gezählt werden müsse*, und denselben Gesichtspunkt behalte ich auch jetzt bei der Vertheidigung dieser Behauptung gegen diejenigen Naturforscher (vorzüglich Ritter, Sylvestre und von Grotthuis) bei, welche diese Metallreduction aus der Reihe der chemischen in die der galvanischen Erscheinungen versetzen wollten. In so fern es hier auf die Bedingungen ankömmt, unter welchen verschiedene chemische Wirkungen hervorgebracht werden, dürfte

die Untersuchung, auch wenn sie sich auf einen bloßen Wortstreit beziehen sollte, nicht ganz ohne Nutzen für die Wissenschaft seyn. Mit Uebergelung anderer Erscheinungen, von welchen in jener Abhandlung als rein chemischen gehandelt wird, beschränke ich mich hier auf die *Metallreduction auf nassem Wege*, um die Einwendungen, wie sie mein Freund Dr. Müller in seiner Herausgabe des Singerschen Werks „Elemente der Electricität“ aus der Abhandlung ausgezogen hat, zu widerlegen.

Dafs ein Metall aus seiner Auflösung (d. h. nach unserer gegenwärtigen Ansicht aus seiner flüssigen Verbindung mit Sauerstoff und einer Saure, oder in einigen Fällen auch aus seiner Auflösung in Alkalien oder in Chlorine) durch ein anderes Metall wieder hergestellt wird, und dafs hierzu nichts als das Einsetzen eines Metalls in die Metall-Auflösung erfordert wird, ist Thatfache.

Man hat diese Erscheinung durch die chemische Verwandtschaft zu erklären gesucht, indem man dem in die Auflösung gefenkten Metalle eine grössere chemische Anziehung zu dem Sauerstoff und der Säure, (oder dem Alkali) als dem aufgelösten zuschrieb, ganz so wie bei einem Barytsalze und einem andern schwefelsaurem Salze der Niederschlag des schwefelsauren Baryts durch eine nähere Verwandtschaft des Baryts zur Schwefelsäure bewirkt wird. Auch Hr. von Grotthufs begnügte sich früher mit dieser Erklärungsweise, als Grund der Wiederherstellung der ersten Theilchen des aufgelösten Metalls. Weil jedoch in vielen Fällen das reducirte Metall krySTALLINISCH in baumähnlichen Verzweigungen sich darstellt, und die neuen Ansätze

immer entfernter von dem reducirenden Metall an dem bereits wieder hergestellten sich anlegen, so verwarf man diese chemische Ansicht als unrichtig, und nahm zu einer Wiederherstellung galvanischer Natur seine Zuflucht, welche die Wirkung einer Kette sey, bestehend aus dem reducirenden Metall, den ersten Theilen des bereits durch chemische Verwandtschaft reducirten, und der wässerigen Flüssigkeit.

Gegen diese Ansicht, welche die anfängliche Metall-Ausscheidung als Folge chemischer Anziehung, die fernere Reduction hingegen als Wirkung einer galvanischen Kette betrachtet, gingen zunächst meine Einwendungen; nicht aber gegen die Ansichten der HH. Ritter und von Grotthuis, welche diese Reduction von vorn herein für Wirkung einer galvanischen Kette ausgeben. Diese wird nach Ritter dadurch begründet, daß das reducirende Metall durch seine Erhabenheiten und Vertiefungen zwei heterogene Metalle darstelle; nach Hrn von Grotthuis aber entsteht sie, indem das fallende Metall durch die Berührung mit dem Sauerstoff des Wassers positiv werde, dadurch also in einen mit demselben entgegengesetzten electrischen Zustand trete, und ihn anziehe, den Wasserstoff aber zurückstofse, welcher sich dagegen mit dem Sauerstoff des aufgelösten Metalloxyds verbinde und das Metall mit vollkommenem Glanz wiederherstelle.

Ich glaubte aus folgenden Gründen diese Metall-Reduction, so wie zu Anfang, so auch in dem Fortgange so lange sie Statt findet, als eine chemische, und nicht als eine galvanische betrachten zu müssen. *Erstens*, weil sie im Anfange und im Fortgange nur dann Statt findet, wenn das fallende Metall in unmittelba-

rer Berührung mit der Metall-Auflösung ist, sogleich aber aufhört, wenn diese Berührung unterbrochen wird, obgleich auch dann noch die Bedingungen einer galvanischen Kette vollkommen erfüllt sind. Und *zweitens*, weil selbst bei unmittelbarer Einwirkung einer sehr wirksamen galvanischen Kette, z. B. von Zink und Platin, welche in eine Metall-Auflösung, z. B. in essigsaures Blei gesenkt wird, sich das Blei wenigstens anfangs nur am Zink und nicht am Platin anlegt.

Für die Richtigkeit des *ersten* Grundes schien mir unter andern folgender Versuch zu sprechen: Eine Auflösung essigsauren Bleies wurde über eine Auflösung essigsauren Zinks geschichtet, und ein Zinkstäbchen, an dessen Spitze ein Bleiblättchen befestigt war, dergestalt in diese Auflösungen gehenkt, daß das Bleiblättchen mit dem Bleisalz, das Zink aber mit dem Zinksalz in unmittelbarer Berührung war. Es bestand nun also eine vollkommene galvanische Kette; dennoch zeigte sich anfangs keine Spur einer Blei-Reduction, sondern erst nach mehreren Stunden legte sich wiederhergestelltes Blei sowohl an dem Bleiblättchen als auch am Zinke an. Daß eine Reduction des Bleies am Blei (und zugleich am Zink) unter diesen Umständen erfolgt, davon habe ich mich überzeugt, man muß aber bei Wiederholung des Versuchs nicht übersehen, daß sie erst nach mehreren Stunden erfolgt. Der galvanischen Ansicht scheint mir dieses nicht günstig zu seyn, denn die galvanische Kette, welche nach ihr die einzige Ursache der Ausscheidung selbst seyn soll, war hier von Anfang an gebildet, ohne daß in vielen Stunden eine Wirkung zu Stande kam, indeß diese sogleich erfolgte, als das Zink mit dem Bleisalz in Berüh-

rung kam. Vielmehr scheint dieses für die chemische Ansicht der Erscheinung zu sprechen, nach welcher das Zink nur vermittelt chemischer Verwandtschaft das Blei wieder herstellt, und daher in unmittelbarer Berührung mit der Blei-Auflösung stehen muß, welche bei der angegebenen Uebereinander-Schichtung erst nach einigen Stunden erfolgt. Es waren hier zwei, aus den beiden verschiednen Klassen von Leitern zusammengesetzte Ketten unlängbar vorhanden; aber eben, weil selbst in dieser doppelten Kette viele Stunden vergingen, ehe eine Reduction am negativen Metall (dem Blei) erfolgte, während bei der unmittelbaren Berührung des Zinks mit der Blei-Auflösung sie sich augenblicklich darstellt, glaubte ich mich berechtigt, die gewöhnliche Reduction der Blei-Auflösung durch Zink als eine chemische Erscheinung betrachten zu dürfen.

Dafs unter andern Umständen, wenn nämlich der electriche Gegensatz zwischen den beiden verbundenen Metallen und zwischen den beiden übereinander geschichteten Flüssigkeiten stark ist, die Reduction des aufgelösten Metalls oft sehr schnell, ja augenblicklich an dem negativen hineingesenkten Metall erfolgen kann, geht aus folgendem Versuche hervor, den ich im J. 1815 angestellt und in meinem Tagebuche aufgezeichnet habe. „Ein Zinkstäbchen, an welchem ein Platin- oder Gold-Draht in gerader Richtung befestigt war, wurde mit dem Zink nach unten in ein Glas gesetzt, welche in darauf von einer gesättigten Auflösung salpeterfauren Zinks so viel gegossen wurde, dafs sie $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll über dem Zinke stand, und also so viel von dem Platin- oder Gold-Drahte umgab. Ich brachte dann auf diese Flüssigkeit eine Schicht ver-

dünnter Auflösung salpeterlauren Kupfers oder Bleies. War die Verschiedenheit des specifischen Gewichts der obern und untern Flüssigkeit sehr bedeutend, so daß beide lange Zeit ohne sich zu vermischen in dieser Absonderung verharren konnten, so erfolgte die Reduction des Kupfers oder Bleies am Platin- oder Gold-Draht *so gleich* als die Auflösung dieser Metalle diesen Draht berührte. Und selbst in einer Zink-Blei-Kette erfolgte unter diesen Umständen die Reduction am Blei nach wenigen Minuten, ungeachtet von der zu reducirenden Metall-Auflösung in der sehr kurzen Zeit noch nichts zum Zink gelangt seyn konnte.“

Man sieht hieraus, daß ich nur in dem ersten Fall, als die Reduction erst nach längerer Zeit erfolgte, annahm, daß die beiden übereinander geschichteten Flüssigkeiten sich vermischten, und also gleichzeitig Berührung des Zinks mit der Blei-Auflösung und Blei-Reduction Statt fanden. Wollte man die Richtigkeit dieser Annahme dadurch prüfen, daß man, sobald sich Reduction zeigt, auf das den Zink umgebende essigsaure Zink Reagentien für Blei einwirken ließe, so dürfte man hierbei den wesentlichen Unterschied nicht übersehen, welcher zwischen der Wirkung eines Reagens auf eine Metall-Auflösung, und der eines reducirenden Metalls auf sie Statt findet. Das erstere wirkt nur momentan, und nur in so weit, als das Metallsalz in hinreichender Menge vorhanden ist; das reducirende Metall dagegen wirkt dauernd, und es wird selbst wenn in jedem Zeit-Moment auch nur eine unendlich kleine Menge, die kein Reagens anzuzeigen vermag, zugegen ist, nach längerer oder kürzerer Zeit das durch Ansammlung dieser Minima Wie-

derhergestellte wahrgenommen werden können. Daher läßt sich denn auch leicht ein Metall noch aus einer Flüssigkeit reduciren, in welcher durch Reagentien die Gegenwart desselben nicht mehr dargethan werden kann, besonders wenn die Metall-Auflösung immerwährend in unendlich kleinen Mengen zu der Flüssigkeit zufließt. Wollte man daher die Prüfung durch Reagentien vornehmen, so müßte man in zwei gleichen Gefäßen, unter möglichst gleichen Umständen, die beiden Flüssigkeiten übereinander schichten, in einem derselben die Zink-Blei-Kette anbringen, und wenn die Reduction deutlich sichtbar würde, in dem andern Gefäße die Reagentien auf die obere Flüssigkeit einwirken lassen.

Hr. von Grotthufs führt zu Gunsten seiner Ansicht folgenden Versuch an: Wenn man in eine Silber-Auflösung, die über eine Kupfer-Auflösung geschichtet worden, ein Kupferstäbchen hängt, so legt sich an dasselbe zuerst ein Silber-Bäumchen, und an dieses, sobald es die Kupfer-Auflösung berührt, ein Kupfer-Bäumchen an. Diesen Versuch habe ich jedoch nur dann bestätigt gefunden, wenn das Kupfersalz freie Säure hatte (wovon man den Grund weiterhin finden wird), nicht aber wenn es vollkommen neutral war, welches indess schwer zu bewirken ist. Schichtet man über eine Blei-Auflösung eine Kupfer-Auflösung, aus welcher das Kupfer vermittelt eines Bleistabchens geschieden worden ist, so erfolgt unter gleichen Umständen ebenfalls keine Wiederherstellung des Bleies, welches doch nach dieser galvanischen Ansicht, analog der Reduction des Kupfers, der Fall seyn sollte.

Auch bei den sogenannten *Buchholzi'schen Ketten*, in welchen die Reduction eines Metalls aus lei-

ner Auflösung durch dasselbe Metall erfolgt, ist die Wiederherstellung des Metalls nicht als eine galvanische, sondern als eine chemische Wirkung zu betrachten, ungeachtet die Metall-Auflösung, das darüber geschichtete Wasser, und das durch beide Flüssigkeiten gehende Metallstäbchen, sie zu dreigliedrigen Kette machen. Denn die Reduction geht in ihnen *erstens* nur dann von Statten, wenn man dasselbe Metall anwendet, als das, welches aufgelöst ist, nicht aber wenn man ein anderes Metall, oder Kohle nimmt, so stark negativ diese auch wirkt, wie es seyn müßte, wenn die Reduction Wirkung der galvanischen Kette wäre. Diese sogenannten galvanischen Ketten aus Zinn-Auflösung, Wasser und Zinn, oder aus Silber-Auflösung, Wasser und Silber üben *zweitens*, nicht die geringste Wirkung auf ein Froschpäparat aus, das doch für jede electrische Spannung so äußerst empfindlich ist.

Ich habe zwei Bedingungen aufgefunden, welche zum Gelingen der Metall-Reduction bei einer einfachen Kette von zwei festen Metallen und einer Flüssigkeit erfordert werden. Das positive Metall muß *erstens* die Metall-Auflösung auch schon an und für sich zu reduciren vermögen; so wird z. B. das Blei sehr gut von einer Zink-Blei-Kette, nicht aber von einer Blei-Platin-Kette, und das Silber sehr schnell von einer Kupfer-Silber-Kette, aber nicht von einer Silber-Platin-Kette reducirt, obgleich die electrische Spannung der letztern Ketten, (z. B. Blei und Platin) die des erstern (z. B. Zink und Blei) weit übertrifft. *Zweitens* ist unmittelbare Berührung der metallischen Flüssigkeit, oder vielmehr Möglichkeit derselben, mit dem positiven Metall zur Reduction erforderlich; wie sich

daraus zeigt, daß diese Ketten am wirksamsten sind, wenn man das positive Metall in eine wässrige Flüssigkeit setzt, welche von der Metall-Auflösung durch einen Körper, der beiden Flüssigkeiten ein Durchströmen gestattet, getrennt ist. Hierzu eignet sich am vorzüglichsten die thierische Blase (worüber mehreres im Anhang folgt), weniger ein Streifen Papier u. s. w. Werden beide Flüssigkeiten durch einen Metalldraht verbunden, so findet (mit sehr seltenen Ausnahmen) gar keine Reduction Statt *).

Hr. von Grotthufs will beobachtet haben, daß die Auflösungen der Metallsalze in *Weingeist* nicht reducirt werden, und sieht das als eine Stütze seiner Theorie an. In Weingeist aufgelöste Kupfersalze oder Silbersalze werden aber vollkommen reducirt durch alle Metalle, welche aus ihren wässrigen Auflösungen sie wieder herstellen können, und nur allein das essigsaure Blei wird, wenn es in abso lutem Weingeist aufgelöst ist, durch Zink nicht ausgeschieden. Dieses hat vielleicht seinen Grund in der geringen Auflöslichkeit des essigsauren Zinks im Weingeist, welcher statt des essigsauren Bleies gebildet werden soll, oder in der

*) Hrn von Grotthufs Beobachtung einer in Gilbert's Annal. der Physik B. 61 S. 65 erzählten merkwürdigen Zersetzung des Wassers durch Wasser, ließe sich vielleicht auf eine natürlichere Weise, als er es gethan hat, erklären, wenn man dem feinen Risse in seiner Röhre ein ähnliches Verhalten, wie der Blase zuschriebe, daß er nämlich die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit (weingeistige Jodin-Auflösung) zwar bei Umgebung mit etwas atmosphärischer Luft von außen verschlossen, bei Umgebung mit Wasser aber ihr einen Durchgang verstattet habe; welches aber auch ohne Anwendung der galvanischen Säule hätte erfolgen müssen. F.

großen Verwandtschaft des Weingeistes zur Essigsäure. Auflösungen anderer Metallsalze in Weingeist, habe ich bis jetzt in dieser Hinsicht nicht geprüft; auch dürfte es nur noch wenige geben, welche zugleich in Weingeist auflöslich und durch ein anderes Metall leicht reducirbar sind.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind folgende:

1. Die Bedingungen, unter welchen die Metall-Reductionen aus einer Metall-Auflösung durch ein anderes Metall erfolgen, sind nicht verschieden von denen anderer chemischer Processe, bei welchen ein aufgelöster Körper durch einen andern Körper aus seiner Verbindung gelchieden wird, und namentlich nicht von denen eines Niederschlags. Die Baum-ähnlichen Verzweigungen, in welchen in vielen Fällen das reducirte Metall sich anlegt, bilden sich dagegen unter Umständen, welche von denen des gewöhnlich chemischen Processes wesentlich verschieden sind, und in manchen Fällen, jedoch keineswegs in allen, muß man bei ihnen eine Mitwirkung der bei der Reduction sich bildenden galvanischen Kette anerkennen. Die galvanische Electricität kann aber dessen ungeachtet nicht als die wesentliche und ursprüngliche Ursache dieser Metall-Reduction angesehen werden; und das um so weniger, als in vielen Fällen die Reduction, trotz der Einwirkung sehr wirkamer Ketten, nicht erfolgt; viele Metalle ohne diese Vegetation reducirt werden, indem sie sich nicht an dem bereits reducirten negativen, sondern fortdauernd an dem reducirenden positiven Metall anlegen, wie es namentlich bei der Wiederherstellung von Gold, Platin etc. statt findet; und endlich viele Metall-Reductionen unter Umständen erfol-

gen, bei welchen die Wirkung einer galvanischen Kette nicht füglich angenommen werden kann, z. B. durch Kohle, welche bekanntlich gegen die meisten Metalle negativ-electrisch ist, durch Phosphor, durch oxydulirt-salzsaures Zinn, durch oxydulirte Eisensalze u. s. w.

2. Die thierische Blase gestattet oder verwehrt den wässerigen Flüssigkeiten den Durchgang, je nachdem sie äußerlich ebenfalls von einer Flüssigkeit umgeben, oder äußerlich trocken und von Luft umgeben ist.

3. Die Reduction von Metallsalzen findet so gut aus ihren Auflösungen in Weingeist, als aus ihren wässerigen Auflösungen Statt, mit Ausnahme des essigsauren Bleies. Daß dieses aus der weingeistigen Auflösung nicht reducirt wird, gehört zu den häufigen Anomalien bei diesen Wiederherstellungen der Metalle durch ein anderes Metall, von denen ich mehrere am Schlusse meiner erwähnten Abhandlung angeführt habe. So z. B. kann das Eisen, welches das Kupfer aus seiner Verbindung mit jeder Säure reducirt, das salpetersaure Silber nicht reduciren, indess es das schwefelsaure und das salzsaure Silber sehr leicht reducirt, so daß das bloße Berühren von Hornsilber und Eisen im trocknen Zustande hinreicht die Wiederherstellung zu bewirken.

2.

Ueber die Beschaffenheit der thierischen Blase, vermöge der wässerigen Flüssigkeiten, welche durch sie getrennt sind, sich vermischen, und unter bestimmten Bedingungen angehoben werden.

A. Die Vermischung betreffend.

Aus Versuchen, welche ich im vorigen Jahr über die Bedingungen angestellt habe, unter welchen zwei

durch thierische Blase von einander getrennte Flüssigkeiten durch die Blase hindurchdringen und sich vermischen, ergab sich, daß dieses allein auf die Beschaffenheit der Blase beruht, und daß galvanische Einwirkung oder Metallreduction daran gar keinen Antheil hat. Folgendes ist das Einzelne dieser ersten Reihe von Versuchen:

1. Durch eine Blase, die das untere Ende einer Röhre verschließt, welche eine wässerige Flüssigkeit enthält und in eine andere wässerige Flüssigkeit gesetzt ist, dringen stets die Flüssigkeiten hindurch, und zwar die äußere Flüssigkeit eben sowohl zu der inneren, als die innere zu der äußeren, so lange bis das chemische Gleichgewicht beider Flüssigkeiten hergestellt ist, oder beide eine homogene darstellen. Man kann sich von der Richtigkeit dieser Angaben leicht überzeugen, wenn man den Versuch anstellt, z. B. mit der Auflösung eines Barytsalzes, und mit destillirtem Wasser; nach längerer oder kürzerer Zeit wirkt dann das Wasser auf die Reagentien der Salz-Auflösung ein (in diesem Beispiel auf Schwefelsäure), und die Wirkung nimmt immer mehr zu, bis das Wasser und die Salzauflösung von gleicher Stärke sind.

2. Derfelbe Erfolg findet statt, wenn an der Stelle des Wassers eine andre Salzauflösung angewandt wird, z. B. mit der Auflösung des Barytsalzes und einer Kochsalz-Auflösung.

3. Durch das größere specifische Gewicht und durch den höhern Stand der innern Flüssigkeit kann zwar das Durchströmen beschleunigt, oder verzögert, aber nie ganz gehemmt werden. Eine schwere Salzauflösung vermischt sich z. B. zwar viel schneller mit

dem Wasser, wenn sie in der Röhre viel höher steht, als das Wasser außerhalb, als wenn umgekehrt das Wasser sich in der Röhre und sie sich außerhalb befände und viel niedriger als dasselbe stände, aber dennoch erfolgt dieses Durchdringen auch in dem letztern Falle bis zum chemischen Gleichgewicht.

4. Es haben eben so wenig auf den Erfolg selbst, wohl aber auf die Zeit innerhalb welcher er zu Stande kömmt, wesentlichen Einfluß die verschiedene Beschaffenheit der Blase und der Umstand, ob die abgeschnittenen Ränder derselben aus der äußeren Flüssigkeit herausragen, oder von derselben bedeckt werden *). Je dünner die Blase ist, desto schneller erfolgt das Durchströmen, obgleich das sehr dünne Schafhäutchen (Alantois) an und für sich, d. h. wenn seine äußere Seite getrocknet worden ist, eben so vollkommen wässerige Flüssigkeiten verschließt, wie die dicke Urinblase eines Ochsen.

5. Es ist zu vermuthen, daß die chemische Natur der Flüssigkeiten Einfluß auf das schnellere oder langsamere Durchdringen hat, hierüber aber vergleichende Versuche anzustellen, ist wegen der vielen zu berücksichtigenden Umstände schwierig, scheint mir auch nicht von großem Interesse zu seyn. Aus einigen wenigen, die ich gemacht habe, schien mir hervor zu gehn, daß die Blase am schnellsten von Säuren durchdrungen wird, langsamer von Alkalien, und noch langsamer von Salzen.

*) Kürzere von der äußern Flüssigkeit bedeckte Ränder sind jedoch langen herausragenden vorzuziehen, weil die thierische Blase da, wo sie von wässerigen Flüssigkeit und der Luft zugleich berührt wird, schnell in Fäulniß übergeht. F.

6. Alles was hier von wässerigen Auflösungen ausgesagt worden ist, gilt auch von den Auflösungen im Weingeist, die andere Flüssigkeit mag Weingeist oder Wasser seyn. Nur das *essigsaure Blei* und die *geistige Curkuma-Tinktur* machen hierbei darin eine Ausnahme, daß sie nur dann durch die Blase dringen, wenn die zweite Flüssigkeit Weingeist, nicht aber, wenn sie Wasser ist; und selbst in diesem Falle dringt nur der Weingeist der Auflösung durch die Blase, das Bleisalz und das Pflanzenpigment bleiben aber zurück. Der Grund dieser Abweichung geht aus dem Verhalten dieser Auflösungen zum Wasser hervor. Beide werden durch das Vermischen mit Wasser zersetzt, die Curkuma - Tinktur so vollständig, daß alles Pigment niedergeschlagen wird, ohne daß eine Spur im Wasser aufgelöst bleibt, wie es sich beim Durchfiltriren zeigt, daher sich auch diese Flüssigkeiten, besonders die Curkuma-Tinktur, bei diesem Versuche in der Röhre sehr stark trüben.

7. Der Stand der beiden Flüssigkeiten verändert sich durch das Hindurchdringen derselben durch die Blase nicht, er bleibt durchaus derselbe, wie er von Anfang an war, die Flüssigkeit in der Röhre mag weit höher als die äußere sie umgebende, oder weit niedriger als sie stehen. Nur in einigen seltenen Fällen, in welchen die eine Flüssigkeit Weingeist war, bemerkte ich auch eine Veränderung im Niveau.

B. Das Anheben betreffend.

Ich hatte eines Tages bei Versuchen der vorigen Art eine mit etwas destillirtem Wasser gefüllte und unten durch Blase verschlossene Röhre so in eine *Kupfer-*

auflösung gesetzt, daß deren Oberfläche um 1 Zoll höher als das Wasser in der Röhre stand, und um das Einströmen des Kupferfalzes durch die Blase von außen her sogleich wahrzunehmen, hatte ich in das Wasser einen Eisendraht gesenkt. Zu meinem Erstaunen stieg nun die Flüssigkeit in der Röhre höher an, und zwar so hoch, daß sie nicht nur im Niveau mit der äußern kam, sondern nach einigen Wochen bis an die obere Mündung der Röhre, mehr als 4 Zoll über die Fläche der äußeren Flüssigkeit stand. Zugleich erfolgte die Reduction des Kupfers durch das Eisen. Die Versuche, welche ich über die nähern Bedingungen dieser Erscheinung anstellte, gaben folgende Resultate:

1. Es stiegen unter ähnlichen Umständen wie in dem eben angeführten Versuch, in eine Röhre mit Wasser, in welche ein Kupferstäbchen gestellt wurde eine *Silber-Auflösung*, und in eine Röhre in der ein Zinkblech stand, eine *Blei-Auflösung* an.

2. Als ich in dieselbe Silber-Auflösung eine Röhre mit Wasser und einem Silberblech setzte, erfolgte nicht das geringste Steigen; eben so wenig, wenn in einer Blei-Auflösung eine Röhre mit Wasser stand, in welcher ein Kupferstäbchen die Blase berührte *).

3. Das Steigen findet so lange statt, als noch Metall-Reduction erfolgt, d. h. so lange noch in der äu-

*) Das reducirte Metall legt sich bei diesen Versuchen weniger an das reducirende, in der Röhre sich befindende Metall, als außerhalb in der Metall-Auflösung selbst an die äußere Wand der Blase an. Hierbei ist es merkwürdig, wie die Dendriten des wiederhergestellten Metalls die Blase durchdringen, so

stern Flüssigkeit etwas von der Metall-Auflösung zugehen ist, und hört auf, wenn alles aufgelöstes Metall ausgeschieden ist.

4. Dasselbe Ansteigen findet aber auch statt, wenn die äußere Flüssigkeit keine Metall-Auflösung, sondern nur eine Säure enthält, welche das in der Röhre sich befindende Metall leicht oxydirt und auflöst, (wonach also die Metallreduction selbst, bei diesem Prozesse, ganz unwesentlich ist). Ja das Ansteigen findet sogar in demselben Grade statt, als die angewandte Säure die Metalle aufzulösen im Stande ist; denn als ich in verdünnte Salpetersäure 4 Röhren mit Wasser und mit einem Silberblech in der einen, einem Kupferblech in der zweiten, einem Zinkblech in der dritten, und einem Eisenblech in der vierten setzte, sah ich das Steigen der Säure in umgekehrter Ordnung erfolgen, so daß die Flüssigkeit in der Röhre, worin sich das Silber befand, nach 14 Tagen kaum 2 Linien, die in der Röhre, worin das Kupfer war, 6 Linien, in der Röhre mit dem Zink 2 Zoll, und in der Röhre mit dem Eisen 3 Zoll hoch stand.

5. Dasselbe Ansteigen findet auch Statt, wenn umgekehrt die wirkame Flüssigkeit in der Röhre ist, und das Metall in das äußere Gefäß gestellt wird. Nur versieht es sich von selbst, daß da, wo das Metall sich

daß, wenn die mit Blase verbundene Röhre auf ein anderes mehrfach über einander gelegtes Stück Blase in der äußern Flüssigkeit gestellt wird, auch die Vegetation des Metalls alle diese Basenwände durchdringt und in der äußern Flüssigkeit sich fortsetzt. F.

befindet, auch etwas Wasser seyn muß, welches die Bedingung des Durchströmens überhaupt ist, und folglich bei allen diesen Versuchen Statt finden muß.

6. Die Dimension der Röhren ist ohne allen Einfluß auf das Ansteigen der Flüssigkeiten; die untere mit Blase umbundene Oeffnung war bei meinen Versuchen von 1 Linie bis zu $\frac{1}{4}$ Zoll weit *).

Aus diesen Bemerkungen ergibt sich, daß die Ursache dieser Erscheinung der chemische Proceß ist, welcher zwischen der angewendeten Flüssigkeit und dem Metalle vorgeht.

Was nun die *Erklärung* des Durchströmens der Flüssigkeiten durch thierische Blase betrifft, so dürfte sie nicht so leicht zu finden seyn, als man auf den ersten Anblick erwarten sollte. Zwar erinnert uns dieses Durchströmen an andere bekannte Erscheinungen, mit welchen es vieles gemein hat, und man könnte sich daher berechtigt glauben, die Erklärung derselben auch auf unsern Fall auszudehnen; dieses geht aber bei genauer Berücksichtigung der angegebenen Umstände nicht an. Das Vermischen zweier chemisch sich nicht verbindenden Luftarten, welche durch eine enge Röhre sich berühren, scheint so z. B. viel Aehnliches mit dem Vermischen der tropfbaren Flüssigkeit durch eine thierische Blase hindurch zu haben, aber weder die darüber aufgestellte Erklärung von Berthollet, noch die von Dalton, kann auf unsere Erscheinungen ange-

*) Zu diesen Versuchen bediene ich mich Glasröhren, welche an beiden Oeffnungen einen auswärts gehenden Rand haben, wodurch die im Wasser gewechte Blase sehr leicht an die Röhre befestigt werden kann, und die Oeffnung vollkommen verschließt. F.

wandt werden. Das Aufsteigen von Flüssigkeiten in Haarröhrchen kann eben so wenig eine Erklärung für das Verhalten der Blase darreichen, denn durch Haarröhrchen, welche sich zwischen zwei Flüssigkeiten befinden, wird das hydrostatische Gleichgewicht sofort hergestellt, welches bei der Blase so wenig der Fall ist, daß sie in der zweiten Reihe der Versuche diesem Gleichgewicht sogar entgegen wirkte. Das von Hrn Geh. Rath v. Sömmerring beobachtete Verhalten der Blase zu wässerigem Weingeist, ist dem hier dargestellten zwar am ähnlichsten unter allen Erscheinungen, die Erklärung desselben aber, die offenbar in nichts anderem besteht, als daß die Blase zwar eine Anziehung zu den wässerigen, aber keine zu den weingeistigen Dünsten habe, und daher aus dem wässerigen Weingeist die Wasserdünste aufnehme, sie der Luft mittheile, dann von neuem Wasserdünste aufnehme, und so fort, und daß sie auf diese Weise den Weingeist bis zu einem bestimmten Grade entwässere, — diese Erklärung ist unzureichend für das Verhalten der Blase in unsern Versuchen.

Was hingegen die zweite Beobachtung über das Aufsteigen der Flüssigkeit zu den Metallen an und für sich betrifft, d. h. davon abgesehen, wie die Flüssigkeit die Blase durchdringt, so schließt sie sich sehr genau an diejenige an, die wir Hrn Prof. Erman zu danken haben, durch welche nämlich das gleichzeitige Entstehen von mechanischer Cohärenz und chemischer Verwandtschaft dargethan worden ist; oder richtiger, sie ist ganz dieselbe.