stärken oder zu schwächen; allein man erhielt ein negatives Resultat, weil der Stahl für den temporären Magnetismus unempfindlich ist. Ich weiß indess nicht, daß Jemand auf diese Weise den Elektro-Magnetismus des Ankers gegen den Magnetismus des Stahls hat wirken lassen. Ueberdies ist es ein leichtes Mittel die Tragkraft eines Magneten zu verstärken, rascher und bequemer, als dadurch, daß man das Gewicht von Zeit zu Zeit durch einige Hagelkörner vermehrt. Es ist billig anzuerkennen, daß ich die Idee zu diesem Versuche dem gegenwärtigen Vorsitz der unserer Naturforschenden Gesellschaft, Hrn. S. van Delden, verdanke.

V. *Neue Beobachtungen über die Volta'sche Polarisation fester und flüssiger Leiter;*
von C. F. Schönbein.

In meiner neulichst in den Annalen erschienenen Abhandlung über die Polarisation fester und flüssiger Leiter habe ich mir, wie sich der Leser noch erinnern wird, die Frage gestellt, ob der unter dem Einfluß eines Stromes erlangte polare Zustand der Elektroden, oder vielmehr deren Fähigkeit, einen secundären Strom zu erzeugen, nicht darin begründet seyn könnte, daß die Bestandtheile eines Elektrolyten, z. B. die des Wassers oder der Salzsäure, um die Poldrähte sich angehäuft befänden. Ich fragte mit anderen Worten: ob die secundären Ströme der Elektroden nicht eine gewöhnliche chemische Action, z. B. die Verbindung des am negativen Poldraht haftenden Wasserstoffs mit dem am positiven Pole sich befindenden Sauerstoff oder Chlor, zur Ursache hätten. Die gleiche Frage erhob ich in Beziehung auf den Grund der secundären Ströme, erregt durch die,

einer Stromwirkung ausgesetzt gewesenen elektrolytischen Flüssigkeiten. Indem ich nun in festen und flüssigen Leitern elektromotorisches Vermögen hervorrufen konnte durch Ströme von so geringer Intensität, daß letztere nicht mehr im Stande waren, selbst das so leicht zersetzbare Jodkalium merklich zu elektrolysiren, und indem ich mich auf die Behauptung Faraday's stützte, welcher zufolge sehr schwache Ströme durch Elektrolyten gehen können, ohne diese auch nur spurenweise zu zersetzen, so hielt ich mich für berechtigt, vorhin erwähnte Fragen im verneinenden Sinne zu beantworten. Allein es läßt mit allem Rechte fragen, welches denn das Merkmal sey, aus dem mit Sicherheit sich abnehmen lasse, daß ein Strom durch einen Elektrolyten gegangen, ohne diesen auch nur im geringsten Maasse zerlegt zu haben. Niemand wird wohl behaupten wollen, daß wenn an den Elektroden keine Bläschen von Sauerstoff und Wasserstoff sichtbar auftreten, deswegen auch keine Wasserzersetzung stattfindet, oder daß Jodkalium nicht mehr elektrolysirt werde, wenn Stärkmehl am positiven Pole für unser Auge unverändert bleibt. Es ist in der That sehr wohl möglich, daß die durch den Strom an den Elektroden ausgeschiedenen Bestandtheile des zersetzten Elektrolyten der Menge nach so unbedeutend sind, daß dieselben weder unmittelbar sinnlich, noch durch die Mithülfe eines chemischen Reagens sich wahrnehmen lassen, und doch in gehöriger Quantität vorhanden, um durch ihre chemische Wiedervereinigung einen meßbaren Strom zu erregen. Ich brauche in letzter Beziehung nur an dasjenige zu erinnern, was Faraday über die Menge der Electricität angiebt, welche durch die Oxydation eines einzigen Granes Zink entbunden wird, wie auch an den Umstand, daß die durch sehr schwache Ströme polarisirten Elektroden oder Elektrolyten auch nur äußerst schwache secundäre Ströme liefern.

Die angedeutete Möglichkeit sowohl, als auch der

Grundsatz, daß einer neuen Erscheinung keine eigene Ursache untergelegt werden darf, wenn jene aus einem bekannten Grunde erklärlich ist, veranlaßten mich, eine Reihe neuer Versuche anzustellen, die den Zweck hatten, den Quell der secundären Ströme noch genauer, als geschehen, zu erforschen, und namentlich auszumitteln, ob derselbe nicht in einer gewöhnlichen chemischen Action begründet liege. Diese Versuche, ich muß dies gleich im Anfange bemerken, haben viele Aehnlichkeit mit denen, welche vor Kurzem von Matteucci und Peltier der Pariser Academie mitgetheilt wurden, von welchen ich aber bis jetzt nichts Näheres weiß, als was das *Echo du monde savant* darüber seinen Lesern berichtet hat. Es weichen aber auch meine Resultate in mehrfacher Beziehung von denen des italiänischen und französischen Naturforschers, so weit dieselben mir bekannt sind, wesentlich ab, weshalb ich es nicht für überflüssig erachte, die Ergebnisse meiner eigenen Untersuchungen in den Annalen etwas umständlich niederzulegen. Wie die Folge lehren wird, sind dieselben von der Art, daß ihnen einiges wissenschaftliches Interesse kaum abgehen dürfte, und daß sie die dermaligen Gränzen unserer Kenntnisse von der Volta'schen Thätigkeit; wenn nicht bedeutend, doch in Etwas erweitern.

Zunächst folge nun die Angabe der wichtigsten von mir ausgemittelten Thatsachen, welche sich auf den in Frage stehenden Gegenstand beziehen.

- 1) Werden Platindrähte, welche kürzere oder längere Zeit, entweder in reinem Wasser oder in Wasser mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, als Elektroden gedient haben, in einer Weingeistlampe bis zum Rothglühen erhitzt, so verlieren sie hiedurch ihr elektromotorisches Vermögen, möge der Strom, der letzteres hervorgerufen hat, stark oder schwach gewesen, möge derselbe Jodkalium, Salzsäure, Wasser etc. merklich elektrolysirt haben oder nicht.

- 2) Wird ein positiv polarisirter Platindraht nur auf einen Augenblick in eine Chlor- oder Bromatmosphäre gebracht, so erscheint dessen elektro-motorische Kraft völlig vernichtet.
 - 3) Wird ein positiv polarisirter Platindraht in eine Atmosphäre von Sauerstoffgas gestellt, so verliert derselbe ebenfalls seine Polarität; damit aber diese Wirkung eintrete, ist nöthig, daß der Draht etwas länger in dem genannten Gase verweile, als im Chlor.
 - 4) Ein negativ polarisirter Platindraht verliert seine elektro-motorische Kraft, wenn man denselben einige Secunden lang in einer Wasserstoffatmosphäre stehen läßt ¹⁾).
 - 5) Ein Platindraht, sey er positiv, sey er negativ polarisirt, scheint in seiner elektro-motorischen Beschaffenheit keine Veränderung zu erleiden, wenn er in die Atmosphäre einer Luftart gebracht wird, welche chemisch weder auf den Wasserstoff noch auf den Sauerstoff bei Anwesenheit von Platin wirkt.
 - 6) Wird ein Platindraht nur auf wenige Secunden in Wasserstoffgas getaucht, so erlangt er alle Eigenschaften eines positiv polarisirten Drahtes.
 - 7) Gold- und Silberdrähte erlangen kein elektro-motorisches Vermögen, wenn man sie in vorhin genanntes Gas (Wasserstoff) bringt.
 - 8) Ein Platindraht in Sauerstoffgas gebracht, wird nicht negativ polarisirt, eben so wenig Gold und Silber.
 - 9) Platin, Gold und Silber nur für einige Augenblicke in gasförmiges Chlor gebracht, nehmen die elektro-motorische Beschaffenheit eines elektro-negativ po-
- 1) Um Mißverständnisse zu vermeiden, muß hier bemerkt werden, daß unter positiv polarisirt ein Draht zu verstehen ist, der als negative Elektrode innerhalb schwefelsäurehaltigen Wassers gedient hat, und unter negativ polarisirt ein Draht, welcher innerhalb derselben Flüssigkeit die Rolle der positiven Elektrode spielt.

larisirten Drahtes an. Bromgas übt die gleiche Wirkung auf die genannten Metalle aus.

- 10) Wird Wasser (durch etwas Schwefelsäure leitender gemacht) mit Wasserstoffgas geschüttelt, diese Flüssigkeit in eine, unten mit einer Blase verbundenen Glasröhre gebracht, letztere in ein gläsernes Gefäß gestellt, das ebenfalls gesäuertes, aber wasserstoff-freies Wasser enthält, und verbindet man beide Flüssigkeiten mit dem Galvanometer durch Platindrähte, so erhält man einen Strom, der von der Wasserstofflösung zur andern Flüssigkeit geht. Es verhält sich, mit anderen Worten, erstere zur letzteren, wie Zink zu Kupfer oder wie positiv zu negativ; bestehen aber die beiden Verbindungsdrähte aus Gold oder Silber, anstatt aus Platin, so liefern besagte Flüssigkeiten auch nicht den allerschwächsten Strom.
- 11) Wird der Versuch ganz unter denselben Umständen, wie bei 10. bemerkt, angestellt, nur mit dem Unterschied, daß die eine Flüssigkeit Sauerstoff, anstatt Wasserstoff, aufgelöst enthält, so erhält man keinen Strom, seyen die Verbindungsdrähte aus Platin, Gold oder Silber.
- 12) Führt man den Versuch ebenfalls unter den bei 10. erwähnten Umständen aus, und enthält die eine Flüssigkeit etwas Chlor oder Brom, anstatt Wasserstoff, aufgelöst; so verhält sich das chlorhaltige Wasser zu dem chlorfreien wie Kupfer zu Zink, mögen die Flüssigkeiten mit dem Galvanometer durch Platin-, Gold- oder Silberdrähte verbunden seyn.
- 13) Setzt man der Wasserstofflösung eine gehörige Menge wäßriges Chlor oder Brom zu, so verliert sie das bei 10. angeführte elektro-motorische Vermögen; wird umgekehrt die Chlor- oder Bromlösung mit derjenigen des Wasserstoffs in gewisser Quantität versetzt, so verliert jene die bei 12. erwähnte Eigenschaft, einen Strom zu erregen.

- 14) Behandelt man negativ polarisirte Salzsäure oder Hydro-Bromsäure mit der gehörigen Menge Wasserstofflösung, so wird hiedurch der elektromotorische Charakter der Säure zerstört¹⁾.
- 15) Läßt man durch schwefelsäurehaltiges Wasser (enthalten in einer Schenkelröhre) den Strom einer Säule gehen, so liefert diese Flüssigkeit nur in dem Falle einen secundären Strom, oder erscheint polarisirt, wenn dieselbe vermittelt Platindrähte mit dem Galvanometer in Verbindung gesetzt wird. Bei Anwendung von Gold- oder Silberdrähten als Verbindungsmittel mit dem Multiplicator wird die Nadel dieses Instrumentes auch nicht im Mindesten afficirt.
- 16) Stellt man den Versuch wie bei 15 erwähnt an, nimmt aber, statt schwefelsäurehaltigen Wassers, verdünnte Salzsäure, so erhält man von letzterer einen secundären Strom, seyen die Verbindungsdrähte aus Platin, Gold oder Silber.

Gehen wir jetzt, nach Aufzählung der Thatsachen, zur Erörterung derselben über, und ziehen wir aus ihnen alle die Folgerungen, welche sie zulassen.

Die unter 1. angeführte Thatsache ist offenbar der Annahme günstig, daß die Polarität der Elektroden von an ihnen hängendem Wasserstoff oder Sauerstoff herühre; denn wenn diese Elemente wirklich die Ursache der elektro-motorischen Beschaffenheit der Elektroden sind, so müssen jene von diesen durch die Glühhitze entfernt werden. Indessen liefs es sich immer noch als möglich denken, daß die Ursache der elektro-motorischen Beschaffenheit der Elektroden eine andere als die bezeichnete wäre, und die Glühhitze dennoch polaritätszerstörend wirkte. Gemäfs dem unter 2. Gesagten vernich-

1) Sind zwei durch ein Membran von einander getrennte Zellen mit Salzsäure gefüllt und geht durch diese Flüssigkeit ein Strom, so nenne ich die Säure derjenigen Zelle negativ polarisirt, welche mit dem positiven Pol der Säule in Verbindung steht.

tet Chlor augenblicklich den positiv polaren Zustand eines Platindrabtes. Nehmen wir nun an, es hafte an dem positiv polarisirten Drahte eine dünne Schicht von Wasserstoff, so erklärt sich die Wirkung des Chlors auf die allergenügendste Weise; es bildet sich unter den angegebenen Umständen Salzsäure und jede Spur freien Wasserstoffs verschwindet, damit nothwendig aber auch das elektro-motorische Vermögen des Drahtes. Ueber die bei 3. erwähnte Thatsache läßt sich das Gleiche sagen; unter dem bekannten Einfluß des Platins verbindet sich der an diesem Metalle haftende Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser. Daß letzterer die Polarität nicht so schnell wie Chlor zerstört, hat in der langsameren Action des Sauerstoffs auf den Wasserstoff seinen Grund. Wenn nach 4. ein negativ polarisirter Platindraht innerhalb einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sein elektro-motorisches Vermögen verliert, so wird diese Thatsache vollkommen durch die Annahme erklärt, daß der das Metall umgebende Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser sich vereinigt. Wir werden indessen später es wahrscheinlich machen; daß die negative Polarität der positiven Elektroden noch in etwas anderem als in einer Schicht von Sauerstoff ihren Grund haben könnte. Vor der Hand wollen wir noch von dieser Annahme ausgehen. Die unter 5. angeführte Thatsache spricht ebenfalls zu Gunsten der Ansicht, daß die Ursache des polaren Zustandes der Elektroden in Wasserstoff und Sauerstoff liege, welche an denselben hängen; zur völligen Gewißheit scheint diese Voraussetzung durch das Factum erhoben zu werden, das unter 6. aufgeführt ist. Wenigstens scheint durch letzteres unwiderleglich bewiesen zu seyn, daß die positive Polarität der negativen Elektrode von Wasserstoff herrühre. Ein Platindraht, der nicht als negativer Pol gedient, nicht dem Einfluß eines Stromes irgendwie unterworfen gewesen ist, erlangt durch den Umstand allein, daß er nur wenige Secun-

den mit Wasserstoffgas in Berührung gestanden, alle Volta'schen Eigenschaften eines positiv polarisirten Drahtes. Welcher Schluss ist daher wohl bündiger als der, daß die positive Polarität des negativen Poldrahtes in Wasserstoff ihren Grund habe? Auffallend muß der Umstand erscheinen, daß, gemäß dem bei 8. Angeführten, Platin, in eine Sauerstoffatmosphäre gebracht, nicht einen elektro-negativen Charakter annimmt. Mir wenigstens hat es noch nicht gelingen wollen, mit dem genannten Metalle, das dem Einflusse des Sauerstoffgases ausgesetzt gewesen, auch nur den allerschwächsten Strom zu erhalten, während dasselbe die Galvanometernadel sehr bedeutend afficirt, nachdem es nur wenige Secunden als positive Elektrode innerhalb schwefelsäurehaltigem Wasser functionirt hat. Scheint aus dieser Thatsache nicht zu folgen, daß Sauerstoff nichts mit der negativen Polarität der positiven Elektrode zu thun hat? Es ist ferner unter 7. bemerkt, daß Gold- und Silberdrähte in Wasserstoffgas nicht elektro-positiv werden, und doch ist Thatsache, daß wenn diese Metalle innerhalb schwefelsäurehaltigem Wasser die Rolle der negativen Elektrode nur auf wenige Secunden gespielt haben, sie merklich positiv polarisirt erscheinen. Scheint hieraus nicht ebenfalls hervorzugehen, daß der Wasserstoff nicht die wahre Ursache der positiven Polarität ist? Man muß gestehen, daß die beiden zuletzt angeführten Thatsachen die Richtigkeit derjenigen Folgerungen wieder in Zweifel stellen, welche wir aus früher angeführten Facten gezogen haben. Weiter unten, bei einer passenden Gelegenheit, werden wir wieder auf diese Widersprüche zurückkommen und dieselben zu deuten suchen.

Unterwerfen wir jetzt die unter 10. berichtete Thatsache einer näheren Erörterung. Der dort beschriebene Versuch wurde zunächst in der Absicht angestellt, um auszumitteln, ob das positiv polarisirte Wasser (siehe die letzte Note zu diesem Aufsätze) seinen elektro-motorischen Charakter in ihm gelösten Wasserstoff verdanke.

Das Resultat des Versuches spricht durchaus zu Gunsten dieser Ansicht; denn Wasser, das nur Spuren von Wasserstoff aufgelöst enthält, verhält sich zu gewöhnlichem Wasser positiv; es ist also wasserstoffhaltiges Wasser, dem durch einen Strom positiv polarisirten Wasser in elektro-motorischer Beziehung vollkommen gleich. Merkwürdig muß aber der Umstand erscheinen, daß eine Wasserstofflösung mit gewöhnlichem Wasser nur dann einen Strom erregt, wenn die beiden Flüssigkeiten durch Platin zur Kette geschlossen werden, und daß sie nicht den allerschwächsten Grad von elektro-motorischem Vermögen besitzen, wenn man dieselben durch Gold- oder Silberdrähte leitend verbindet. Wie erklärt sich wohl das verschiedenartige Verhalten, welches die erwähnten Flüssigkeiten unter den angegebenen verschiedenen Umständen zeigen? Nach meinem Ermessen ganz einfach auf folgende Weise. Die Anwesenheit des Platins bestimmt die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, welche Elemente in beiden beim Versuche dienenden Flüssigkeiten sich aufgelöst befinden. (Ich muß hier beiläufig bemerken, daß das gebrauchte Wasser nicht ausgekochtes war, also Luft, d. h. Sauerstoff, aufgelöst enthielt.) Diese chemische Action veranlaßt Störung des elektrischen Gleichgewichts, und es muß, bekannten Gesetzen gemäß, der in Oxydation begriffene Körper (in dem vorliegenden Falle also die Wasserstofflösung) sich positiv verhalten. Gold und Silber besitzen bekanntlich das Vermögen nicht, die chemische Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff zu bewerkstelligen; und eben in dem Mangel dieses Vermögens liegt es begründet, daß die genannten Metalle, wenn sie als Schließungsmittel gebraucht werden, in den erwähnten Flüssigkeiten keinen Strom zu erregen im Stande sind. Sauerstoff und Wasserstoff bleiben bloß mechanisch gemengt. Das unter 15. angeführte Factum liefert für die Richtigkeit des so eben Gesagten einen weiteren Beleg; denn warum

sollte die dort erwähnte Flüssigkeit nur mit Platin einen Strom geben, und nicht auch mit Gold und Silber? Die bei 7. berichtete Thatsache kann uns nun, in einer Beziehung wenigstens, auch nicht mehr räthselhaft seyn; die Thatsache nämlich, daß Gold und Silber, in Wasserstoff getaucht, nicht elektro-positiv werden. Ohne Zweifel legt sich um diese Metalle, wenn sie in eine Atmosphäre von Wasserstoff gebracht werden, eine Schicht dieses Gases; allein getaucht in sauerstoffhaltiges Wasser, vermögen sie keinen Strom zu erregen, weil sie die Vereinigung der Wasserelemente nicht zu bewirken vermögen. Für die chemische Theorie des Galvanismus sind die zuletzt besprochenen Thatsachen, wie meine Leser bereits eingesehen haben werden, von nicht geringer Wichtigkeit; denn sie liefern neue, und, wie mir scheint, äußerst schlagende Beweise für die Richtigkeit der in letzter Zeit wieder von einigen Seiten her so stark bestrittenen Lehre, daß chemische Action eine Stromquelle und bei hydro-elektrischen Ketten die einzige sey. Würde durch den bloßen Contact der bei 10. und 15. erwähnten Flüssigkeiten deren elektrisches Gleichgewicht wirklich gestört, so sollte man meinen, es müßte ein Strom entstehen, ob dieselben durch Platin oder aber durch Gold und Silber zur Kette geschlossen worden. Ja man würde sogar berechtigt seyn zu erwarten, daß mit Gold oder Silber ein Strom erhalten werde, stärker als derjenige ist, den das Platin liefert, da jene Metalle bessere Stromleiter sind als dieses. Welchen Grund können nun wohl die Voltaisten für die Thatsache anführen, daß Platin allein, und nicht auch Gold und Silber in dem fraglichen Falle das Auftreten eines Stromes verursachen? Wenn ich sagte, daß ich im Sinne ihrer Hypothese durchaus keine Rechenschaft von der fraglichen Thatsache zu geben wüßte, so vermute ich vielleicht nur, daß ich ihre Lehre nicht genau verstände.

Es ist jetzt Zeit auf die Schwierigkeiten zurückzu-

kommen, auf welche wir weiter oben gestossen sind, als wir die Frage zu beantworten suchten: warum Platin, in Sauerstoff getaucht, nicht negativ polarisirt werde, und warum Silber oder Gold nicht in den elektro-positiven Zustand trete, wenn man auf dieselben Wasserstoffgas wirken läßt; während doch jenes Metall negative Polarität als positive Elektrode annehme, und diese (Gold und Silber) positive Polarität, wenn sie als negative Elektroden gedient haben. Erörtern wir zunächst den ersten Fall. Wenn wir wirklich von der Annahme ausgehen, ein Platindraht, der in schwefelsäurehaltigem Wasser als positive Elektrode functionirt, behafte sich mit einer Schicht Sauerstoff, und besitze, in Folge dieses Umstandes, seine negative Polarität, so ist in der That schwer einzusehen, welche chemische Wirkung stattfinden soll, wenn ein solcher Draht in gewöhnliches, mit Schwefelsäure versetztes Wasser eintaucht, und mit einem anderen (gewöhnlichen) Platindraht und dem Galvanometer eine Kette bildet. Sollte etwa unter dem Einfluß des Platins der an letzterem haftende Sauerstoff mit dem Wasser zu Wasserstoff-Hyperoxyd sich verbinden? Aber warum thut dies nicht ein gewöhnlicher Platindraht, der mit einer Sauerstoffhülle umgeben ist? Oder sollte vielleicht das Platin erst dadurch das Vermögen erlangen, die erwähnte Wasserstoff-Hyperoxydbildung zu bewerkstelligen, daß es als positive Elektrode gedient hat. Unmöglich wäre die Sache nicht, und die Richtung des Stromes spräche zu Gunsten einer solchen Ansicht; aber es bietet sich eine weit wahrscheinlichere Art, das fragliche Phänomen zu erklären, dar; nämlich die folgende: Um den in die saure Flüssigkeit eintauchenden Theil des positiven Poldrahtes herum bildet sich während des Stromdurchganges eine Schicht von Wasserstoff-Hyperoxyd, indem sich nämlich ein Theil des nascirenden Sauerstoffs mit dem das Platin unmittelbar umgebenden Wasser verbindet. Vielleicht vereinigt sich

sogar aller durch den Strom ausgeschiedene Sauerstoff mit dem Wasser zu Hyperoxyd, und es wird dieses immer wieder durch die Anwesenheit des Platins in Sauerstoffgas und Wasser zerlegt. Sey dem aber wie ihm wolle, so ist die Bildung einer kleinen Partie von oxydirtem Wasser unter den angegebenen Umständen, so viel mir scheint, nichts weniger als eine unmögliche Sache. Giebt man aber die Bildung dieser Substanz zu, so ist damit auch die elektro-motorische Beschaffenheit der positiven Elektrode erklärt. Es ist nämlich eine bekannte Thatsache, und von mir selbst neulich auf eine unzweifelhafte Weise nachgewiesen worden, daß ein mit Silberhyperoxyd versehener Platindraht gegen einen gewöhnlichen Draht dieses Metalles sich negativ verhält, mit anderen Worten, daß das Hyperoxyd, indem es seinen Sauerstoff abgiebt, gegen das Medium, welches denselben erhält, negativ erscheint. Alle Metallhyperoxyde zeigen das gleiche Verhalten; wenn nun aber dieß der Fall ist, so wird wohl dasjenige des Wasserstoffs auch keine Ausnahme von der Regel machen, um so weniger, als eine solche im Widerspruche mit dem allgemeinen Erfahrungssatze stände, gemäß welchem die Desoxydation einen Strom in Bewegung setzt, der Richtung nach demjenigen entgegengesetzt, der durch Oxydation veranlaßt wird. Dem Gesagten zufolge müßte nun ein Platin- oder irgend ein anderer Draht, umgeben von einer Schicht Wasserstoff-Hyperoxyd und in Wasser tauchend, mit einem anderen gewöhnlichen Draht des gleichen Metalls eine Kette bilden, in welcher der Strom von letzterem Drahte durch die Flüssigkeit in den ersteren Draht ginge, d. h. es müßte ein Strom entstehen gleich dem, den die positive Elektrode wirklich erregt. Aus der Annahme, daß ein negativ polarisirter Draht dadurch elektro-motorisch wirke, daß das an ihm haftende Wasserstoff-Hyperoxyd sich zersetze, wird nun vollkommen begreiflich erstens, warum Platin eben so wenig als Gold und

und Silber in einer Sauerstoffatmosphäre negative Polarität annehmen, zweitens warum eine Sauerstofflösung gegen gewöhnliches Wasser, wie dieß unter 11. gezeigt worden ist, in Volta'scher Hinsicht vollkommen indifferent sich verhält, welches auch die Natur des Metalles seyn mag, das beide Flüssigkeiten zur Kette schließt, und endlich drittens, warum Gold eben sowohl als Platin als positive Elektrode negative Polarität erhält.

Noch haben wir die Frage zu beantworten, warum Silber- und Golddrähte in einer Wasserstoffgas-Atmosphäre nicht positiv polarisirt werden, da doch die gleichen Metalle diese elektro-motorische Beschaffenheit zeigen, nachdem sie als negative Elektroden gedient haben, das heißt, nachdem an ihnen Wasserstoff entwickelt worden ist. Da wir den Strom, den ein positiv polarisirter Golddraht zu erregen im Stande ist, ebenfalls in einer chemischen Action zu suchen haben, so fragt es sich, von welcher Art denn letztere sey. So viel wir bis jetzt wissen, kann das mit einer Wasserstoffschicht bedeckte Ende eines Drahtes, wenn in Wasser gebracht, auf diese Flüssigkeit keine andere chemische Reaction ausüben, als die ist, welche ein gewöhnlicher Draht des gleichen Metalles zeigt, und daher kann jener Draht, mit diesem und dem Wasser kettenartig combinirt, auch keinen Strom erregen. Sollte aber vielleicht das Gold oder Silber, nachdem sie als negative Elektrode functionirt haben, vorübergehend das von dem Platin habituell besessene Vermögen erlangen, die Vereinigung des an ihnen hängenden Wasserstoffs mit dem letzteren Elemente dargebotenen Sauerstoff zu bestimmen? Oder bildet sich etwa ein uns noch unbekanntes Wasserstoffsboxyd, indem der an der negativen Elektrode im nascirenden Zustand auftretende Wasserstoff mit dem dort befindlichen Wasser sich vereinigt; und hat der secundäre Strom von dem negativen Gold- oder Silberpoldraht erregt, seine Quelle in der Zersetzung dieses Wasserstoffsboxydes?

Ich halte letztere Ansicht für die wahrscheinlichere; zur völligen Gewissheit läßt sich dieselbe freilich nur erst durch noch weiter fortgesetzte Untersuchungen erheben. Wie nun auf einen mit Wasserstoff-Hyperoxyd umgebenen (negativ polarisirten) Draht Wasserstoff, auf einen mit Wasserstoffsboxyd bedeckten (positiv polarisirten) Draht Chlor, Brom und Sauerstoff depolarisirend einwirken, ist nach obigen Erörterungen leicht einzusehen.

Ich komme nun zur Erörterung der Thatsachen, welche unter 9. und 12. angeführt sind, und die, wie man leicht einsieht, im Wesentlichen von einander nicht sich unterscheiden. Auf welche Weise, frage ich zuerst, erregt eine wäßrige Chlorlösung mit gewöhnlichem Wasser, durch eine Membran in Berührung stehend, einen Strom, wenn diese Flüssigkeiten durch Platin, Gold oder Silber zur Kette geschlossen werden. Man könnte auf den ersten Anblick hin glauben, das Chlor wirke chemisch auf das Metall; allein der Umstand, daß der unter den angegebenen Verhältnissen entstehende Strom vom gewöhnlichen Wasser zur Chlorlösung geht, oder, was das Gleiche ist, daß das Ende des Schließungsbogens, das in das bloße Wasser taucht, positiv sich verhält zu dem Ende des Bogens, das in die Chlorlösung reicht, läßt eine solche Ansicht durchaus nicht zu; denn es müsse, wäre letztere richtig, das Volta'sche Verhältniß der beiden Bogenenden oder dasjenige der Flüssigkeiten zu einander gerade das Entgegengesetzte von dem seyn, das in der Wirklichkeit sich zeigt. Die chemische Action, welche in dem vorliegenden Falle das elektrische Gleichgewicht stört, findet statt zwischen dem Chlor und dem Wasser, und besteht darin, daß ersteres mit dem Wasserstoff das letztere zu Salzsäure sich verbindet. Daß der aus besagtem chemischen Vorgang resultirende Strom keine andere Richtung haben kann, als die vorhin bezeichnete, daß, mit anderen Wor-

ten, das Chlor gegen Wasser negativ sich verhalten muß, sieht Jeder ein, der mit den Grundsätzen der chemischen Theorie des Galvanismus bekannt ist. Voranstehende theoretische Erläuterungen machen es überflüssig in eine Erklärung der unter 9. angegebenen Thatsache, daß Platin, Gold und Silber in einer Chloratmosphäre negativ polarisirt werden, einzutreten; denn es ist klar, daß diese Metalle unter diesen Umständen sich mit einer Schicht Chlor bedecken, und daß die vorhin näher bezeichnete chemische Wirkung dieses Elementes auf das Wasser es ist, welche den Strom erregt. Da die fragliche Action unabhängig von der Natur der Metalle ist, welche als Leitungs- oder Schließungsbögen dienen, so begreift sich leicht, warum Gold und Silber eben so gut negativ polarisirt werden als Platin, und warum bei dem unter 12. angeführten Versuch ein Strom erhalten wird, ob wir die dort erwähnten Flüssigkeiten mit dem Galvanometer durch Platindrähte, oder durch solche aus Gold und Silber bestehend verbinden. Ich kann nicht umhin, an diesem Orte auf die große Analogie aufmerksam zu machen, welche, in Beziehung auf elektro-motorisches Verhalten, zwischen den Hyperoxyden des Silbers, Bleies und Mangans; und dem Chlor und Brom stattfindet. Es verhalten sich in der That die von mir vor einiger Zeit in den Annalen beschriebenen Hyperoxydketten ganz so, wie die 12. erwähnte Chlor- oder Bromkette. In beiden Arten von Volta'schen Vorrichtungen wird auf ähnliche Weise Wasser zersetzt; es würde mich indessen zu weit führen, wenn ich hier eine genauere Vergleichung zwischen den in beiden Kettenarten stattfindenden chemischen Vorgängen anstellen wollte; ich behalte mir vor, diesen interessanten Gegenstand bei einem anderen Anlaß näher zu beleuchten. Die Hauptfolgerung, welche sich aus den bei 13. und 14. gemachten Angaben herleiten läßt, ist die, daß die Polarität, welche die Salzsäure erlangt, indem man einen Strom

durch letztere gehen läßt, von freiem Chlor herrührt, das sich in der sauren Flüssigkeit aufgelöst befindet. Die unter 15. beschriebene Thatsache liefert den direktesten Beweis, daß das Wasser durch einen Strom nicht auf die Weise polarisirt wird, wie ich dieß in meiner Abhandlung über die Polarisation etc. dargestellt habe. Würde im eigentlichen Sinne des Wortes das Wasser polarisirt, so müßte offenbar eben so gut ein secundärer Strom entstehen, wenn man die bei 15. erwähnte Schenkelröhre durch Golddrähte mit dem Galvanometer verbinde, als dieß geschieht, im Falle die Verbindungsdrähte aus Platin bestehen. Vergleicht man den bei 16. erwähnten Versuch mit dem bei 12. angeführten, so wird man die Ueberzeugung gewinnen müssen, daß auch die Salzsäure nicht durch einen Strom in einen wirklich polarisirten Zustand versetzt wird, wenn etwa die unter 13. und 14. aufgeführten Thatsachen noch nicht, als dieß hinreichend beweisend angesehen werden sollten.

Fassen wir nun die wichtigsten Ergebnisse voranstehender Untersuchung kurz zusammen, so lassen sie sich in folgenden Sätzen ausdrücken:

- 1) Es giebt keine eigentliche Volta'sche Polarisation weder der festen noch der flüssigen Leiter, und alle secundären Ströme, welche durch sogenannte polarisirte Körper erregt werden, haben ihre Quelle in einer gewöhnlichen chemischen Action, die entweder in einer Vereinigung von Stoffen, oder in der Zersetzung einer chemischen Verbindung besteht.
- 2) Die Ansicht Faraday's und anderer Physiker ist irrig, gemäß welcher durch Elektrolyten sehr schwache Ströme gehen können, ohne daß jene eine Zersetzung erleiden.
- 3) Bei Elektrolyten ist Stromleitung und Elektrolyse dieselbe Sache.
- 4) Das beste und sicherste Kennzeichen, an welchem das Stattfinden einer Elektrolyse erkannt

wird, ist der sogenannte polarisirte Zustand der Elektroden.

In einer eigenen Abhandlung werde ich später darthun, wie die secundären Säulen Ritter's, die Abnahme der Stärke des Stromes einer hydro-elektrischen Säule bei anscheinend gleich bleibender chemischer Thätigkeit, die sonderbaren, S. 60 bis 61 in No. 5, 1838, der Annalen von mir erwähnten Stromerscheinungen, und die von Fechner in No. 12, 1837, gedachten Veränderungen, welche manche Metalle durch Eintauchen in gewisse Flüssigkeiten erleiden, ihre Erklärung finden in den Thatsachen, die den Gegenstand der vorliegenden Arbeit ausmachen.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch einige Bemerkungen zu machen über die Notizen von Pfaff, welche in No. 7, 1838, der Annalen enthalten sind. Hr. Pfaff hat das Recht auf seiner Seite, wenn er behauptet, dafs bei der Verbindung der Säuren mit Alkalien, der Säuren mit Wasser, der Alkalien mit Wasser, Ströme entstehen. Indessen ist die Sache von Becquerel und De la Rive schon längst aufser Zweifel gestellt, und Jeder, der ein sehr empfindliches Galvanometer hat, kann sich von der Richtigkeit dieses Erfahrungssatzes in jedem Augenblick überzeugen. Dafs Salpetersäure gegen Kalilösung sich positiv verhält, ist ebenfalls eine schon ziemlich lange bekannte Thatsache; eben so weifs man seit geraumer Zeit, dafs Ströme entstehen, wenn z. B. Salpetersäure mit Salpeterlösung, Phosphorsäure und mit der Lösung eines phosphorsauren Salzes, Salzsäure mit Kochsalzlösung etc. in Berührung gesetzt wird. Becquerel in seinem *Traité*, T. II p. 78 — 79, führt eine Reihe ähnlicher Thatsachen an. Merkwürdig ist nur, dafs Hr. Pfaff aus den nämlichen Facten einen Schlufs gegen die chemische Theorie des Galvanismus zieht, welche andere Physiker, z. B. Becquerel, als Argument für dieselbe geltend machen. Es dürfte indessen der ver-

diente Kieler Naturforscher in einige Verlegenheit gerathen, wenn von ihm die Führung des Beweises verlangt würde, daß beim Zusammenbringen der Salpetersäure mit Salpeterlösung, der Salzsäure mit Kochsalzlösung etc. gar keine Art von chemischer Action zwischen den sich vermischenden Flüssigkeiten stattfinde. Die Annahme einer völligen chemischen Indifferenz zwischen derselben scheint mir eben so willkürlich als unwahrscheinlich. Unter den Thatsachen, die Hr. Pfaff, als mit der chemischen Theorie im Widerspruche stehend, anführt, befindet sich auch die, daß eine Zinkkupfersäule, in welcher eine Lösung chemisch reinen schwefelsauren Zinkoxydes als flüssiger Leiter dient, einen Strom erzeuge, und zwar einen stärkeren noch als der ist, den gewöhnliches Wasser liefert. Wenn Hr. Pfaff seine Versuche mit der erwähnten Säule nicht unter Umständen anstellte, unter welchen der atmosphärische Sauerstoff nicht gänzlich ausgeschlossen, namentlich aber die Metallsalzlösung von aufgelöster Luft völlig befreit worden war, so haben dieselben auch nicht einmal einen Schein von Beweiskraft zu Gunsten der Contacthypothese. Hätte nun die Säule vollends in der freien Luft gestanden, hätte also letztere fortwährend Sauerstoff an die getränkten Pappscheiben abgeben und überdies noch mit dem Zink in Berührung stehen können, so würde es nach der chemischen Theorie ein wahres Wunder gewesen seyn, wenn unter derartigen Umständen kein Strom sich gezeigt hätte. Daß der Strom mit Zinkvitriollösung stärker war als der vermittelt Wasser erhaltene, hat seinen einfachen Grund darin, daß jene ein besserer Stromleiter ist als diese. Ich gebe indessen zu, ja bin sogar davon überzeugt, daß selbst dann noch ein Strom entstände, wenn von den festen und flüssigen Theilen der in Rede stehenden Säule auch jedes Atom freien Sauerstoffs ausgeschlossen wäre, und die Säule in einem absolut luftleeren Raum sich befände. Dieser Strom würde im Vergleich zu dem-

jenigen, den hier Pfaff beobachtet hat, außerordentlich schwach seyn, und nur durch die empfindlichsten Galvanometer wahrgenommen werden können. Worin ein solcher schwacher Strom seinen Ursprung nimmt, habe ich anderswo nachzuweisen gesucht.

Da nach meinem Ermessen sämmtliche, in No. 7 der Annalen, von Hrn. Pfaff gegen die chemische Theorie der Säule vorgebrachten Einwände durchaus nicht als triftig gelten können, so wäre es im Interesse der Wissenschaft sehr zu wünschen, wenn der berühmte Verfechter der Volta'schen Hypothese seinen zurückgehaltenen Aufsatz über Contact-Elektricität der Oeffentlichkeit übergäbe; denn der Controverse über einen so wichtigen Gegenstand ist noch keinesweges zu viel. Hr. Pfaff muß bedenken, daß nur der Norden Europa's, und dieser selbst nur theilweise, elektrisch orthodox, d. h. Voltaisch, gesinnt ist, und daß Frankreich, England, die Schweiz, ja ein großer Theil des Vaterlandes von Volta den Ketzereien der chemischen Theorie huldigt. Wenn es nun wissenschaftliche Pflicht ist, einen Irrthum zu bekämpfen, und mit allen Kräften zu streben der Wahrheit den Sieg zu verschaffen, so dürfen sicherlich die Voltaisten die Hände noch nicht in den Schoofs legen; denn die Zahl ihrer Gegner ist Legion, und noch stets im Wachsen begriffen.

Es würde mir namentlich lieb seyn, wenn ein so ausgezeichnete Naturforscher, wie Hr. Pfaff, es für der Mühe werth hielte, einige meiner eigenen, in Beziehung auf die Theorie der Säule unternommenen Untersuchungen einer eigentlichen Erörterung zu unterwerfen. Sein Ausspruch: »Schönbein müht sich vergebens ab, ein dunkles Phänomen durch ein noch dunkleres mit seinen präparirten Eisendrähten aufzuklären,« klingt gar zu vornehm lakonisch. Ob ich gleich Hrn. Pfaff's Eifer für die Wissenschaft und seine Verdienste um dieselbe mit Bereitwilligkeit anerkenne, so gilt mir derselbe so we-

nig, wie irgend ein anderer Mann, als unfehlbare wissenschaftliche Autorität, und deshalb, weil er kurzweg behauptet: ich mühe mich vergeblich ab, folgt noch nicht, daß dem so sey. Ich unterwerfe mich jedem Urtheile, das sich auf triftige Gründe stützt, keinem aber, dem diese Unterlage fehlt, rührte es auch von der ersten wissenschaftlichen Notabilität her. Ich nehme es indessen Hrn. Pfaff durchaus nicht übel, wenn er auf meine schwachen Bemühungen, der chemischen Action ein elektro-motorisches Vermögen zu vindiciren, wenig oder keinen Werth legt. Er vertheidigt nun seit nahe 50 Jahren mit seltener Consequenz und Ausdauer den Gedanken eines großen Naturforschers, und betrachtet alle galvanischen Erscheinungen von dem Gesichtspunkte aus, auf den er sich als Jüngling gestellt. Kann man billigerweise verlangen, daß er diesen nun verlasse und dasjenige als Irrthum erkläre, was er während eines halben Jahrhunderts für wahr gehalten, wofür er sein ganzes Leben hindurch gekämpft hat? Ich werde mich einer solchen Unbilligkeit nicht schuldig machen.

Ich kann nicht umhin, bevor ich zum Schlusse komme, noch einige Meinungen zu beleuchten, welche in neuester Zeit, in Beziehung auf die chemische Theorie des Galvanismus, geäußert worden sind. Aus der That-sache, daß durch Reibung, Magnetismus und Wärme Volta'sche Ströme erregt werden können, scheinen manche Physiker den Schlufs ziehen zu wollen, daß auch der in der hydro-elektrischen Säule auftretende Strom von chemischer Thätigkeit unabhängig sey. Ich muß aufrichtig gestehen, daß ich nicht entfernt einsehe, wie die angedeuteten That-sachen eine solche Folgerung zulassen. Weil durch Reibung und andere chemische Mittel Wärme erzeugt werden kann, dürfen wir etwa aus dieser That-sache schliessen, daß auf chemischem Wege keine Wärme erregt werde. Keinem Physiker ist bis jetzt so etwas zu sagen in den Sinn gekommen. Wenn nun aber all-

gemein angenommen wird, daß Wärme, wie auch Licht, durch sehr verschiedene Mittel, namentlich aber durch Chemismus, entbunden werden könne, warum sollte dieß nicht auch mit der Elektrizität der Fall seyn. Der größten Beachtung der Physiker scheint mir gerade der Umstand werth zu seyn, daß nicht selten die Ursache, welche Wärme erregt, auch Licht hervorbringt und Elektrizität entbindet. Entwickeln sich nicht unter gegebenen Umständen durch Reibung alle drei genannten Imponderabilien gleichzeitig? Und bei dem chemischen Proceß, in welchem die dabei thätigen Materien in eine so innige Wechselwirkung zu einander treten und eine so bedeutende Veränderung in ihrer Molecularconstitution erfahren, hiebei sollte Wärme, höchstens noch Licht, nie aber Elektrizität sich entwickeln können. Liefse man sich nur von ganz gewöhnlichen Analogien leiten, und wüßte man von einer Volta'schen Säule und den Umständen, unter welchen dieselbe zur elektrischen Thätigkeit kommt, ganz und gar nichts, so sollte man, denke ich, auf die Vermuthung kommen, bei der chemischen Wechselwirkung werde das elektrische Gleichgewicht derselben gestört. Wie mir scheint, berechtigen uns manche Thatsachen zu der Ansicht, daß die elektrischen Erscheinungen eben so gut, als die Licht- und Wärmephänomene eigentliche Bewegungszustände seyen, und daß drei Arten von Erscheinungen durch eine und dieselbe Ursache in den Körpern veranlaßt werden können. Die Erfahrung lehrt, daß wenn Wärme, wenn Licht, wenn Elektrizität aus Materien entbunden oder vielmehr durch dieselben erregt werden sollen, dieß nicht geschehen kann, ohne daß in der Molecularconstitution oder Aggregation dieser Materien irgend eine Veränderung veranstalet wird. Man vergleiche nur genau die Bedingungen mit einander, unter welchen die drei genannten Agentien zur Thätigkeit kommen, und man wird an der Richtigkeit der voranstehenden Bemerkung nicht mehr zwei-

feln. Betrachtet man nun dasjenige, was die Physiker einen Strom nennen, als einen eigenthümlichen Bewegungszustand, entweder der Theilchen der Körper, in welchen das Stromphänomen stattfindet, oder eines Aethers, mit welchem man die Zwischenräume dieser Körper ausgefüllt denken kann, oder aber als einen Bewegungszustand beider zugleich, so begreift sich auch nicht schwer, wie letzterer durch sehr verschiedenartige Ursachen herbeigeführt werden kann. Durch wie viele Mittel kann der gleiche Körper z. B. in den schallenden Zustand versetzt werden; hat man doch in neuester Zeit sogar durch den Magnetismus Töne hervorgebracht. Wie verschiedenen aber auch die schallerregenden Ursachen seyn mögen, darin müssen sie alle mit einander übereinstimmen, daß sie das Vermögen besitzen, die materiellen Theile eines Körpers aus dem Zustand der Ruhe in den Zustand der Bewegung zu bringen. Ganz so, denke ich mir, verhalte es sich mit den elektro-motorischen Ursachen; sie müssen alle die bestimmte Bewegung, welche den Strom constituirt, zu veranlassen im Stande seyn. Wenn nun Magnetismus und Chemismus unter gegebenen Umständen Wärme und Licht erregen; warum sollte letzterer nicht wie ersterer auch einen Volta'schen Strom verursachen können? wenn Wärme und Chemismus Licht hervorrufen, warum sollte dieser nicht wie jene das elektrische Gleichgewicht der Körper zu stören vermögen? Warum sollten also magneto- und thermo-elektrische Ströme Thatsachen seyn, welche die Existenz chemisch-elektrischer Ströme zweifelhaft machen? Ich sehe keinen Grund für einen solchen Zweifel. Analogien, theoretische Rücksichten und Thatsachen lassen, um mich kurz zu fassen, den Contact als solchen als die allerunwahrscheinlichste Stromquelle erscheinen, während uns dieselben den Chemismus, zwar nicht als die ausschließliche, aber als eine der allerkraftigsten elektro-motorischen Ursachen erkennen lassen. Ich trage die Ueber-

zeugung, daß wenn man nur einmal anfängt, die Stromerscheinungen als bloße Bewegungszustände, und nicht mehr als Aeufserungen einer oder mehrerer imponderabile Materien zu betrachten, vieles klar werden wird, was jetzt noch dunkel ist. Glücklicherweise hat nie ein Physiker den unglücklichen Gedanken gehabt, die Schallphänomene aus einem Schallstoff erklären zu wollen; sonst läge wohl die Akustik noch sehr im Argen. Die nächste Generation vielleicht schon wird über unseren Glauben an die Existenz einer eigenthümlichen elektrischen Materie eben so lächeln, als manche Physiker bereits diejenigen bemitleiden, welche heutigen Tages noch von einem Wärme- und Lichtstoff reden, und mit demselben umspringen, wie der Chemiker mit seinem Sauerstoff und Wasserstoff.

Basel, im December 1838.

VI. *Ueber die Gesetzmäßigkeit in der chemischen Wirkung der Volta'schen Batterie.*

Im October vorigen Jahres hat Hr. Walker der elektrischen Gesellschaft zu London die Ergebnisse verschiedener Versuche mitgetheilt, die von ihm mittelst einer sehr kräftigen Batterie über das Verhältniß der chemischen Wirkung zur Anzahl und Gröfse der Plattenpaare angestellt wurden ¹⁾. Die angewandte Batterie, nach Daniell's Princip der constanten Wirkung erbaut, bestand aus 160 Elementen, in eben so viel Porcellangefäße vertheilt. Das Zink stand in Salzwasser, das Kupfer, jenes umgebend, in Kupfervitriollösung; Pappcylinder trennten beide Flüssigkeiten. Je 20 Plattenpaare waren zunächst nach dem Princip der Säule vereinigt, und diese acht Gruppen konnten dann fernerweitig ver-

1) *Annals of Electricity*, Vol. III p. 421.