

X. *Sechszehnte Reihe von Experimental - Untersuchungen über Elektrizität; von Michael Faraday* ¹⁾).

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den *Phil. Trans. f. 1840, pt I.*)

§. 24. Ueber die Quelle der Kraft in der Volta'schen Säule.

1796) **W**as ist die Quelle der Kraft in einer Volta'schen Säule? Diese Frage ist gegenwärtig von der höchsten Wichtigkeit in der Theorie und für die Entwicklung der Elektrizitätslehre. Die Meinungen darüber sind verschieden; allein bei weitem am wichtigsten sind die beiden, welche die Quelle der Kraft respective im Contact und in der chemischen Action finden. Die Frage zwischen ihnen berührt die ersten Principien der elektrischen Action; denn die beiden Meinungen stehen in solchem Contrast, daß die Anhänger der einen gezwungen sind, in jedem Punkt rücksichtlich der wahrscheinlichen und inneren Natur des Agens, welches alle Erscheinungen der Volta'schen Säule bedingt, von den andern abzuweichen.

1797) Die Contacttheorie ist die Theorie von Volta, dem großen Entdecker der nach ihm benannten Säule; seit seiner Zeit ist sie durch ein Heer von Physikern vertheidigt worden, unter denen in neueren Zeiten Männer hervorragen, wie Pfaff, Marianini, Fechner, Zamboni, Matteucci, Karsten, Bouchardat, und, was die Erregung der Kraft betrifft, selbst Davy, —

1) Obwohl diese und eine zweite, ihr bald folgende Abhandlung des berühmten englischen Physikers zu manchen Gegenbemerkungen Anlaß giebt, so enthalte ich mich doch für jetzt derselben, um diese Apologie der chemischen Theorie mit einer, die nächstens von anderer Seite zu erwarten steht, im Zusammenhange zu beleuchten. P.

sämmtlich helle Sterne in den hohen Regionen der Wissenschaft. Die chemische Theorie, zuerst von Fabroni ¹⁾, Wollaston ²⁾ und Parrot ³⁾ aufgestellt, ist seitdem mehr oder weniger entwickelt worden durch Oersted, De la Rive, Pouillet, Schönbein und viele Andere, unter denen Becquerel hervorgehoben zu werden verdient, da er nach und nach eine große Masse der strengsten experimentellen Beweise für den Satz, daß chemische Action immer Elektrizität entwickle, herbeigeschafft hat ⁴⁾; auch De la Rive muß genannt werden, sowohl wegen der großen Klarheit und Beständigkeit seiner Ansichten, als auch wegen der vielen Thatsachen und Argumente, die er vom Jahre 1827 bis auf den heutigen Tag so eifrig geliefert hat ⁵⁾.

1798) Bei Prüfung dieser Aufgabe durch die Resultate der bestimmten elektro-chemischen Action sah ich mich genöthigt, es mit Denen zu halten, die den Ursprung der Volta'schen Kraft lediglich in die chemische Action setzen (875. 965), und ich wagte darüber im April 1834 einen Aufsatz zu schreiben (875, etc.) ⁶⁾, der besonders die Aufmerksamkeit von Marianini erregt hat ⁷⁾. Der Rang dieses Physikers, die Beobachtung

1) Im J. 1792 u. 1799. Becquerel's *Traité de l'électricité*, I. p. 81 bis 91; und Nicholson's *Quarto Journ.* III. p. 308, IV. p. 120, oder *Journ. de phys.* VI. p. 348.

2) Im J. 1801, *Philosoph. Transact.* 1801, p. 427.

3) Im J. 1801, *Ann. de chim.* 1829, XLII. p. 45; 1831, XLVI. p. 361.

4) Im J. 1824 etc., *Ann. de chim.* 1824, XXV. p. 405; 1827, XXXV. p. 113; 1831, XLVI. p. 265, 276, 337; XLVII p. 113; XLIX, 131.

5) *Ibid.* 1828, XXXVII., p. 225, XXXIX., p. 297; 1836, LXII. 147. (Diese *Annal.* Bd. XV S. 98 und 112; Bd. XXXVIII S. 506; Bd. XXXX S. 355.)

6) *Phil. Transact.* 1834, p. 425. (*Ann.* Bd. XXXV S. 1 u. 222.)

7) *Memorie della Società Italiana in Modena*, 1837, XXI. p. 205.

gen von Fechner ¹⁾ und die Kunde, daß im größeren Theil von Italien und Deutschland die Contacttheorie noch vorwaltet, haben mich veranlaßt, die Frage auf's Sorgfältigste wieder vorzunehmen. Ich wünschte nicht bloß, mich vor Irrthum zu hüten, sondern strebte auch danach, mich von der Wahrheit der Contacttheorie zu überzeugen; denn einleuchtend ist, daß die contact-elektromotorische Kraft, wenn sie existirte, eine Kraft (*power*) seyn müßte, verschieden von jeder andern Naturkraft, nicht nur in Bezug auf die von ihr erzeugten Erscheinungen, sondern auch in den weit höheren Punkten der Beschränkung, bestimmten Kraft und endlichen Erzeugung (*of limitation, definite force and finite production*) (2065).

1799) Ich wage zu hoffen, daß die dadurch gewonnenen experimentellen Resultate und Argumente der Wissenschaft nützlich seyn werden. Ich fürchte, das Detail wird ermüdend seyn; allein es ist eine nothwendige Folge der Beschaffenheit des Gegenstandes. Die Contacttheorie hat lange die Geister eingenommen, ist durch große Autoritäten unterstützt, und hat in einigen Theilen von Europa Jahre lang fast unumschränkt geherrscht. Wenn sie ein Irrthum ist, kann sie nur durch eine große Anzahl mächtiger experimenteller Beweise ausgerottet werden, was, nach meiner Meinung, schon daraus hinlänglich hervorgeht, daß De la Rive's Aufsätze noch nicht die Bearbeiter dieses Gegenstandes überzeugt haben. Diefs ist der Grund, weshalb ich es für nützlich hielt, mein ferneres Zeugniß dem seinigen und dem von Anderen hinzuzufügen, und die Thatsachen weit mehr zu vervielfältigen, als es für den Beweis und die Ver-

1) *Philosoph. Magazine*, 1838, XIII. p. 205, oder Poggendorff's Annalen, Bd. XLII S. 481. — Fechner citirt auch Pfaff's Erwiderung auf meinen Aufsatz (d. i. Pfaff's Revision der Lehre vom Galvano-Voltaismus. P.). Ich bedaure unaufhörlich, daß das Deutsche für mich eine versiegelte Sprache ist.

breitung einer neuen wissenschaftlichen Wahrheit nöthig gewesen wäre (2017). Ich habe dadurch hin und wieder nur erweitert, doch, wie ich hoffe, auch verstärkt, was Andere, und namentlich De la Rive, bewiesen haben.

1800) Es wird zur Verdeutlichung der Aufgabe beitragen, zuvörderst die verschiedenen Ansichten vom Contact anzugeben. Volta's Theorie ist: das leitende Körper durch ihren bloßen Contact, ohne Veränderung ihrer Natur, Elektricitäts-Erregung an den Berührungspunkten verursachen, und das Wasser und wässrige Flüssigkeiten diese Eigenschaft zwar besitzen, aber in einem so schwachen Grade, das sie im Vergleich zu dem Grade, in welchem sie zwischen den Metallen entsteht, gar nicht in Betracht kommt ¹). Die jetzigen Ansichten der italiänischen und deutschen Contact-Physiker sind, glaube ich, im Allgemeinen dieselben, ausgenommen das sie bisweilen mehr Wichtigkeit auf den Contact der unvollkommenen Leiter mit den Metallen legen. So hält Zamboni (i. J. 1837) den Contact der Metalle unter sich, und nicht den der Metalle mit den Flüssigkeiten, für die mächtigste Quelle der Elektricität ²); allein Karsten verlegt die elektromotorische Kraft in den Contact der Flüssigkeiten mit den starren Leitern ³). Marianini hat dieselbe Ansicht vom Contact, nur das er noch hinzufügt, der wirkliche Contact sey nicht nothwendig zur Aeufserung der erregenden Kraft, es könnten vielmehr zwei ungleiche Leiter auf ihren gegenseitigen Zustand einwirken, wenn sie auch noch durch luftvolle Zwischenräume von 0,0001 Linie und mehr getrennt seyen ⁴).

1) *Annales de chimie*, 1802, *XL*. p. 225.

2) *Biblioth. universelle*, 1836, *V*. p. 387; 1837, *VIII*. p. 189.

3) *L'Institute*, No. 150.

4) *Mem. della Soc. Ital. in Modena*, 1837. *XXI* p. 232, 237.

1801) De la Rive dagegen' streitet für die bloße und directe chemische Action, und, so weit ich sehe, nimmt er keinen Strom in der Volta'schen Säule an, der nicht mit einem vollständigen chemischen Effect verbunden sey und davon abhänge. Der bewundernswürdige Elektriker Becquerel, obwohl er sich mit großer Vorsicht ausdrückt, scheint es für möglich zu halten, daß die chemischen Anziehungen, wenn sie nicht stark genug zur Ueberwältigung der Cohäsionskraft sind, elektrische Ströme hervorrufen und so Verbindungen hervorrufen können ¹). Schönbein behauptet, daß ein Strom durch eine Tendenz zur chemischen Action erzeugt werden könne, d. h. daß Substanzen, die eine Tendenz, sich chemisch zu vereinigen, besitzen, einen Strom erzeugen, obgleich die Tendenz nicht durch eine wirkliche Verbindung der Substanzen befriedigt werde ²). In diesen Fällen fällt die bezeichnete Kraft mit dem Volta'schen Contact zusammen, in sofern die wirkenden Substanzen während der Erzeugung des Stroms nicht verändert werden. Davy's Meinung war, daß ein Contact gleich dem Volta'schen den Strom erzeuge oder verursache, dieser aber durch chemische Veränderungen unterhalten werde. Ich selbst bin für jetzt der Meinung De la Rive's, und glaube, daß in der Volta'schen Säule der bloße Contact nichts zur Erregung des Stroms beiträgt, ausgenommen, daß er die vollständige chemische Action vorbereitet und darin endet (1741. 1745).

1802) Die Contact - Ansichten sind also verschieden, und gehen, man kann wohl sagen, von der einen in die andere über, selbst so weit, daß sie die chemische Action einschließen; allein die beiden Extreme

1) *Annal. de chimie*, 1825, LX. p. 171. — *Traité de l'électr.* I. p. 253, 258.

2) *Philosoph. Magazine*, 1838, XII p. 227, 311, 314. (Annalen, Bd. XXXXIII S. 89 und 229.)

scheinen mir im Princip unvereinbar unter jeglicher Gestalt. Sie sind folgende. Die Contacttheorie nimmt an, daß wenn zwei verschiedene, die Elektrizität leitende Körper in Contact stehen, an dem Berührungspunkt eine Kraft da ist, vermöge welcher der eine Körper einen Theil seiner natürlichen Portion von Elektrizität dem andern Körper giebt, und der letztere sie zu seiner eigenen natürlichen Portion aufnimmt; daß die Berührungspunkte, obwohl sie sonach Elektrizität geben und empfangen haben, die durch den Contact veranlafste Ladung nicht halten können, sondern ihre Elektrizitäten gegen die respective hinter ihnen befindlichen Massen entladen (2067), daß die Kraft, welche am Berührungspunkt die Theilchen veranlafst einen neuen Zustand anzunehmen, sie nicht befähigen kann, diesen Zustand zu behalten (2069), daß alles dieses ohne bleibende Aenderung der in Berührung stehenden Theilchen geschieht und keinen Bezug hat zu deren chemischen Kräften (2065. 2069).

1803) Die chemische Theorie nimmt an, daß, an dem Orte der Wirkung, die in Berührung stehenden Theilchen chemisch auf einander wirken, und im Stande sind, unter den Umständen, mehr oder weniger von der wirkenden Kraft in eine dynamische Form zu versetzen (947. 996. 1120), daß unter den günstigsten Umständen das Ganze in dynamische Kraft verwandelt wird (1000), daß dann der Betrag der erzeugten Stromkraft ein genaues Aequivalent der ursprünglich angewandten chemischen Kraft ist, und daß in keinem Fall (bei der Volta'schen Säule) ein elektrischer Strom erzeugt werden kann, ohne thätige Ausübung und Verzehrung eines gleichen Betrages von chemischer Kraft, und endend mit einem gegebenen Betrag von chemischer Veränderung.

1804) Marianini's Aufsatz ¹⁾ war für mich ein starker Beweggrund, den Gegenstand wieder aufzuneh-

1) *Memorie della Società Italiana in Modena*, 1827, XXI. p. 205.

men; allein der Weg, den ich einschlug, bezweckte nicht so sehr die Beantwortung einzelner Einwürfe, als vielmehr die Erlangung von Beweisen, die, mochten sie die streitigen Punkte betreffen oder nicht, für mich selbst genügend waren, entweder die eine oder die andere Theorie anzunehmen. Dieser Aufsatz ist daher keine Streitschrift, sondern eine Sammlung fernerer Thatsachen und Beweise für die Richtigkeit von De la Rive's Ansichten. Die von Marianini berührten Fälle sind von hohem Interesse, und alle seine Einwürfe müssen der-einst beantwortet werden, wenn man numerische Werthe sowohl von der Intensität als Quantität der Kraft erlangt; allein sie alle sind widerlegbar (*debateable*) und hängen, meiner Meinung nach, von Quantitäts-Veränderungen ab, welche die allgemeine Frage nicht ernstlich treffen. Wenn dieser Physiker z. B. Zahlenwerthe giebt, erhalten durch Betrachtung zweier Metalle, mit Flüssigkeiten an deren entgegengesetzten Enden, welche Gegenströme zu bilden trachten, so glaube ich, daß der Unterschied, welchen er dem entweder vollzogenen oder abgebrochenen Metallcontact zuschreibt, erklärlich sey durch zum Theil bekannte Thatsachen rücksichtlich entgegengesetzter Ströme; eben so große und größere Unterschiede habe ich bei Vollziehung des Metallcontacts in der Kette beobachtet, und in früheren Aufsätzen (1046) beschrieben. So kann ich nicht annehmen (S. 213 seines Aufsatzes), daß e eine Wirkung gleich dem Unterschied von b und d geben müsse; denn in b und d ist der Widerstand gegen die erregten Ströme bloß der eines schlechten Leiters; allein in e entspringt der Widerstand aus der Kraft einer entgegengesetzt wirkenden Quelle eines Stroms.

1805) In Betreff desjenigen Theils seiner Abhandlung, der von Schwefelleber-Lösungen handelt ¹⁾, hoffe ich auf die weiterhin gemachten Untersuchungen verwei-

1) *Memoria della Società Italiana in Modena*, 1827, XXI. p. 217.

sen zu dürfen. Ich finde nicht, wie der italiänische Physiker ¹⁾, dafs in Lösungen von Schwefelkalium Eisen positiv sey gegen Gold und Platin, sondern finde es im Gegentheil stark negativ, und aus weiterhin folgenden Gründen (2049).

1806) Anlangend die Erörterung der Ursache des Funkens vor dem Contact ²⁾, so nimmt Marianini diesen Funken an, den ich bereits ganz aufgegeben habe ³⁾. Jacobi's Aufsatz ⁴⁾ überzeugte mich, dafs ich, hinsichtlich *dieses Beweises* von dem Daseyn eines Spannungszustandes in den Metallen vor ihrem Contact, in Irrthum war (915. 936). Ich brauche daher für jetzt nicht mehr zu thun als meine eigenen Beobachtungen zurückzunehmen.

1807) Ich schreite nun zu dem allgemeinen Argument, lieber als zu einer particulären Controverse oder zur Discussion von Fällen einer schwachen Kraft oder zweifelhaften Beschaffenheit; denn vom Anfange an hat sich in mir die Ansicht befestigt, dafs wir keinen schwachen Einflufs oder keine geringfügige Erscheinung zu erklären haben, sondern eine Kraft von grofser Gewalt, und dafs daher die Ursache, sowohl in Intensität als Quantität, im Verhältnifs zu den erzeugten Kräften stehen müsse.

1808) Alle Untersuchungen sind an Strömen und mit Hülfe des Galvanometers gemacht; denn es schien

1) *Memoria della Società Italiana in Modena*, 1827, XXI. p. 217.

2) *Ibid.* p. 225.

3) Es ist geschehen in der Vorrede zu der Octav-Ausgabe seiner „*Experimental-Researches in Electricity, Series I—XIV*“ (London 1839), was mir zur Zeit, als ich den Aufsatz über die galvanischen Ketten aus zwei Flüssigkeiten etc. (*Annalen*, Bd. XXXIX S. 31) schrieb, nicht bekannt war. P.

4) *Phil. Mag.* 1838, XIII. p. 401. (Diese *Annalen*, Bd. XXXIV S. 633.)

mir, daß ein solcher Gang und ein solches Instrument am besten zur Untersuchung der Voltaschen Elektricität geeignet seyen. Das Elektrometer ist ohne Zweifel ein höchst wichtiges Instrument; allein die Physiker, die dasselbe gebrauchen, stimmen hinsichtlich der Sicherheit und Empfindlichkeit seiner Resultate nicht überein. Und selbst wenn man die wenigen Resultate, die bis jetzt durch das Elektrometer geliefert wurden, als richtig ansieht, sind sie bei weitem zu allgemein, um die Frage, ob Contact oder chemische Action das Erregende in der Volta'schen Batterie sey, zu entscheiden. Soll das Instrument genau seyn und zuverlässige Angaben für irgend eine Theorie liefern, so würde es nöthig seyn, eine Tafel über die Wirkung des Contacts zwischen den zur Construction der Volta'schen Säule dienenden Metallen und Flüssigkeiten, paarweise genommen, zu entwerfen (1868), und in einer solchen Tafel sowohl die *Richtung* als den *Betrag* der Contactkraft auszudrücken.

1809) Die Anhänger der Contacttheorie nehmen an, daß, wiewohl die Metalle starke elektromotorische Kraft an ihren gegenseitigen Berührungspunkten ausüben, diese dennoch in einer ganz metallischen Kette so aufgewogen werden, daß durch jegliche Anordnung kein Strom erzeugt wird. Ist z. B. in Taf. III Fig. 1 die Contactkraft vom Kupfer K und Zink Z gleich $10 \rightarrow$, und wird bei m ein drittes Metall eingeschaltet, gleichviel welches, so bringen die Berührungen mit Zink und Kupfer in b und c eine Kraft gleich 10 in der entgegengesetzten Richtung \leftarrow hervor. Wäre z. B. Kalium eingeschaltet, und dessen Contactkraft bei $b = 5 \rightarrow$, so würde die Contactkraft bei $c = \leftarrow 15$ seyn; oder wäre es Gold und dessen Contactkraft bei $b = \leftarrow 19$, so würde die Contactkraft bei $c = \rightarrow 9$ seyn. Diefs ist eine sehr freie (*large*) Annahme, und nöthig ist, daß die Theorie mit den That-sachen übereinstimme; ich glaube jedoch, es ist eine bloße Annahme, denn ich erinnere mich keiner, von jener Theo-

rie unabhängigen Data, welche die Wahrheit derselben beweisen.

1810) Andererseits wird angenommen, daß flüssige Leiter und solche Körper, welche Wasser enthalten, oder in anderen Worten, diejenigen die ich Elektrolyte genannt habe (664. 823. 921), entweder keine Contactkraft an den Punkten ihrer Berührung mit den Metallen ausüben, oder, wenn es der Fall ist, mit dem sehr wichtigen Unterschiede, daß die Kräfte, in der geschlossenen Kette, nicht demselben Gesetz der Compensation oder Neutralisation unterworfen sind, welches für Metall gilt (1809). Allein dies ist, ich darf es wohl sagen, auch eine Annahme; denn es wird nicht durch eine unabhängige Messung oder durch Thatsachen (1808) unterstützt, sondern nur durch die Theorie, welche selbst dadurch unterstützt werden soll.

1811) Geleitet von dieser Meinung und in der Absicht zu ermitteln, was in der geschlossenen Kette durch Contact und was durch chemische Action bewirkt werde, bemühte ich mich unter den Körpern der letzteren Klasse (1810) einige zu finden, welche keine chemische Einwirkung auf die angewandten Metalle hätten, also diese Ursache zum Strome ausschlossen, und dennoch gute Elektricitätsleiter wären, so daß sie Ströme zeigen müßten, die aus dem Contact dieser Metalle mit einander oder mit den Flüssigkeiten entsprängen. Schließend, daß jeder Elektrolyt, der den Thermo-Strom eines einzigen Wismuth-Antimon-Paares leiten würde, dem verlangten Zweck entspräche, suchte ich nach solchen, und war bald so glücklich einige zu finden.

1. Erregende Elektrolyte, etc., als Leiter thermo- und überhaupt schwacher elektrischer Ströme.

1812) *Schwefelkalium*. — Diese Substanz und ihre Lösung wurde wie folgt bereitet. Gleiche Gewichtstheile von Aetzkali und Schwefel wurden gemischt und in ei-

ner Florentiner Flasche langsam erhitzt, bis das Gemenge zu einer homogenen Masse schmolz und Schwefel zu sublimiren begann ¹⁾. Nach dem Erkalten wurde es in Wasser gelöst, so daß sich eine concentrirte Lösung bildete, die durch Stehenlassen ganz klar wurde.

1813) Ein Theil dieser Lösung wurde eingeschlossen in eine Kette, die ein Galvanometer und ein Paar Wismuth- und Antimon-Platten enthielt. Die Verbindung mit dem Elektrolyt wurde durch zwei Platinplatten gemacht, jede etwa zwei Zoll lang, einen halben Zoll breit, und fast ganz eingetaucht; ihr Abstand von einander betrug etwa einen halben Zoll. Wenn die Kette geschlossen war und Alles gleiche Temperatur besaß, zeigte sich kein Strom; in dem Moment aber, wo die Verbindungsstelle des Antimons und Wismuths entweder erhitzt oder abgekühlt ward, entstand der entsprechende Strom, der die Galvanometernadel bleibend ablenkte, zuweilen bis 80°. Selbst der geringe Temperatur-Unterschied, den die Berührung des Seebeck'schen Elements mit dem Finger veranlafte, gab einen sehr merkbaren Strom durchhin den Elektrolyten. Wurden, statt der Antimon-Wismuth-Platten, bloße Drähte von *Kupfer* und *Platin* oder *Eisen* und *Platin* angewandt, und die Verbindungsstellen dieser Metalle durch eine Weingeistlampe erhitzt, so entstand ein Thermostrom, der augenblicklich die Kette durchlief.

1814) Dieser Elektrolyt entspricht also, was das Leitvermögen betrifft, vollkommen der verlangten Bedingung (1811). Er ist in dieser Hinsicht so vortrefflich, daß ich im Stande war, den Thermostrom eines einzigen Seebeck'schen Elements durch fünf, mittelst Platinplatten verbundener Portionen hindurchzusenden.

1815) *Salpetrige Säure*. — Gelbe wasserfreie sal-

1) Den früheren Definitionen des Hrn. Verfassers gemäß ist indess weder ein so bereitetes Schwefelkalium, noch die salpetrige Säure und die Schwefelsäure den Elektrolyten beizuzählen. P.

petrige Säure, erhalten durch Destillation von trockenem salpetersaurem Bleioxyd, gab, als sie in ein Glasrohr gethan und mit dem Galvanometer in eine Kette von Antimon-Wismuth eingeschaltet wurde, keine Anzeige vom Durchgang des Thermostroms, obwohl die eingetauchten Elektroden aus etwa vier Zoll langen Platin-drähten von mässiger Dicke, in nicht über einen Viertelzoll Entfernung bestanden.

1816) Ein Theil dieser Säure wurde mit ungefähr dem gleichen Volume reinen Wassers verdünnt, was eine Temperatur-Erniedrigung, die Entwicklung von Etwas salpetrigsauren Gases und die Bildung von etwas Salpetersäure bewirkte, und eine dunkelgrüne Flüssigkeit lieferte. Diese war nun ein so vortrefflicher Leiter, das fast der schwächste Strom durchgehen konnte. Der der Seebeck'schen Kette war merkbar, wenn die Platin-drähte auch nur ein Achtelzoll tief in die Säure tauchten. Tauchten diese Drähte ein Paar Zoll in die Flüssigkeit, so war die Leitung so gut, das es am Galvanometer wenig Unterschied machte, ob sie einander in der Flüssigkeit berührten oder einen Viertelzoll auseinanderstanden ¹).

1817) *Salpetersäure*. — Reine Salpetersäure wurde, zur Vertreibung aller salpetriger Säure, gekocht und darauf erkalten gelassen. Durch Platinplatten in die Kette eingeschlossen (1813) zeigte sie sich so schlecht leitend, das die Wirkung eines Antimon-Wismuth-Paars, beim größt möglichen Temperatur-Unterschied, kaum am Galvanometer wahrzunehmen war.

1818) Eine blasfgelbe, übrigens reine Säure besaß ein etwas stärkeres Leitvermögen. Eine rothe Salpetersäure leitete den Thermostrom sehr gut. Farblose Salpe-

1) Schon De la Rive hat die Leichtigkeit beobachtet, mit welcher ein elektrischer Strom zwischen Platin und salpetriger Säure übergeht. *Annal. de chimie*, 1828, XXXVII p. 278.

petersäure erhielt durch Zusatz von Etwas grüner salpetriger Säure (1816) ein hohes Leitvermögen. Hieraus ist klar, daß Salpetersäure, im Zustande der Reinheit, kein guter Leiter ist, daß sie aber durch einen Gehalt von salpetriger Säure (vereint wahrscheinlich mit Wasser) das Leitvermögen in einem sehr hohen Grade unter den Elektrolyten bekommt ¹). Eine sehr rothe starke Salpetersäure und eine grüne schwache (bestehend aus einem Volum starker Salpetersäure und zwei Volumen Wasser, die durch Wirkung der negativen Platin-Elektrode einer Volta'schen Batterie grün gemacht worden) waren beide so vortreffliche Leiter, daß der Thermostrom durch fünf einzelne, mittelst Platinplatten verknüpfte Portionen gehen konnte, mit so geringer Schwächung, daß ich glaube, zwanzig Unterbrechungen würden diesen schwachen Strom nicht gehemmt haben.

1819) *Schwefelsäure.* — Starkes Vitriolöl, zwischen Platin-Elektroden (1813), leitete den Thermostrom von Antimon-Wismuth merkbar, doch schwach. Eine Mischung von zwei Volumen Säure und einem Volume Wasser leitete weit besser; allein nicht ganz so gut als die beiden vorhergehenden Elektrolyte (1814. 1816). Eine Mischung von einem Volum Vitriolöl und zwei Volumen gesättigter Kupfervitriollösung leitete diesen schwachen Strom sehr gut.

Aetzkali. — Eine starke Lösung desselben, zwischen Platinplatten, leitete den Thermostrom sichtbar, doch sehr schwach.

1820) Ich will mir die Freiheit nehmen, hier, als am geeignetsten Platz, andere Resultate über das Leit-

1) Schönbein's Versuche über eine Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure gehören wahrscheinlich hierher, und erläutern den Gegenstand. *Biblioth. univers.* 1837, X. p. 406. (*Annalen*, Bd. XXXX S. 382.)

vermögen von Körpern, die weiterhin bei diesen Untersuchungen gebraucht werden, zu beschreiben. Bleiglanz, Schwefelkies (*yellow sulfuret of iron*), Arsenikkies, Buntkupfererz (*native sulfuret of copper and iron*), Kupferglanz (*native gray artificial sulphuret of copper*), Sulphurete von Wismuth, Eisen und Kupfer, Oxydkügelchen von verbrauntem Eisen, durch Hitze bereitetes Eisenoxyd oder Hammerschlag (*scale oxyd*) leiten den Thermostrom sehr gut. Natürliches Manganhyperoxyd und Bleihyperoxyd leiten ihn mäfsig gut.

1821) Folgende, in gewisser Hinsicht in Natur und Zusammensetzung analoge Körper leiten diesen schwachen Strom nicht merklich, wenn die Berührungsflächen klein sind. Künstliches graues Schwefelzinn, Blende, Zinnober, Eisenglanz (*haematite, Elba iron ore*), Magneteisenstein, Zinnstein, Wolfram, geschmolzenes und erkaltetes Kupferoxydul, Quecksilberoxyd.

1822) Einige der vorstehenden Substanzen sind hinsichtlich ihres Leitvermögens sehr merkwürdig. Diefs ist der Fall mit der Lösung von Schwefelkalium (1813) und der salpetrigen Säure (1816), wegen der grossen Stärke dieses Vermögens. Die Hyperoxyde vom Mangan und Blei sind noch merkwürdiger durch den Besitz dieses Vermögens, da die Protoxyde dieser Metalle weder den schwachen Thermostrom noch den mächtigen Strom einer Volta'schen Batterie leiten. Dieser Umstand machte mich besonders begierig das Leitvermögen beim Bleihyperoxyd zu bestätigen. Ich behandelte rothes Bleioxyd mit successiven Portionen Salpetersäure, kochte das so erhaltene braune Oxyd Tage lang mit mehren Portionen destillirten Wassers aus, bis jede Portion von Salpetersäure und salpetersaurem Blei entfernt worden war, und trocknete es darauf vollständig. Dennoch liefs es, wenn es in Pulverform, und also innerhalb seiner eigenen Masse in sehr unvollständiger Berührung war, zwischen zwei Pla-

tinplatten geprefst und so in die thermo-elektrische Kette gebracht worden, den Strom leicht durch.

II. Leitende, doch unthätige Ketten mit einer Flüssigkeit oder einem Elektrolyt.

1823) De la Rive schon hat den Fall von Aetzkali, Eisen und Platin angeführt ¹⁾, um zu zeigen, daß da, wo keine chemische Action, auch kein Strom vorhanden ist. Mein Zweck ist, die Anzahl solcher Fälle zu vermehren, andere Flüssigkeiten als Kali anzuwenden, und zwar solche, welche schwache Ströme gut leiten, sie auch im concentrirten und verdünnten Zustande anzuwenden, und so die experimentellen und argumentirenden Beweise, durch die endlich die große Frage entschieden werden muß, zu häufen.

1824) Ich gebrauchte zunächst Schwefelkalium, da es ein gut leitender Elektrolyt ist, der jedoch nicht chemisch wirkt (1811), sobald es mit Eisen und Platin zur Kette geschlossen ist. Die angewandte Vorrichtung zeigt Taf. III Fig. 4; *D* und *F* sind zwei Glashäfen, gefüllt mit concentrirter Schwefelkaliumlösung (1812), in welcher vier Metallplatten von etwa 0,5 Zoll Breite und zwei Zoll Länge des eingetauchten Theils stehen; drei derselben, bezeichnet mit *P*, *P*, *P* sind von Platin, eine, bezeichnet *E*, von Eisen. Sie sind durch Eisen- und Platindrähte verbunden, und bei *G* ist ein Galvanometer eingeschaltet. In dieser Vorrichtung sind drei unmittelbare Berührungen zwischen Platin und Eisen, nämlich in *a*, *b* und *x*. Die beiden ersten sind einander entgegengesetzt, und können demnach als die gegenseitigen Kräfte neutralisirend angesehen werden; allein der dritten wird durch keinen Metallcontact entgegengewirkt, und sie kann demnach verglichen werden, entweder mit dem

1) *Philosoph. Magazine*, 1837, *XI*. 275. (*Annalen*, Bd. XXXX S. 367.)

Unterschiede von a und b , wenn die eine Stelle wärmer ist als die andere, oder mit sich selbst, wenn sie im warmen oder kalten Zustande ist (1830), oder mit der Kraft der chemischen Action, wenn ein zu solcher Action fähiger Körper eingeführt wird (1831).

1825) Wenn diese Vorrichtung geschlossen wird, ist durchaus kein Strom vorhanden und die Galvanomernadel bleibt in Ruhe. Dennoch ist die Kette durchgänglich für einen sehr schwachen Strom; denn eine Temperaturdifferenz an einer der Verbindungsstellen a , b oder x veranlaßt einen entsprechenden Thermostrom, welcher augenblicklich durch das Galvanometer entdeckt wird, indem die Nadel bleibend auf 30° , 40° und selbst 50° abgelenkt wird.

1826) Um diesen eigenen und normalen Zustand zu erhalten, sind jedoch gewisse Vorsichtsmafsregeln nothwendig. Zunächst wird, wenn die Kette, bis auf die Eintauchung der Eisen- und Platinplatte in den Hafen D , überall geschlossen ist, bei dieser Eintauchung ein Strom entstehen, vom Platin (welches positiv erscheint) durch die Flüssigkeit zum Eisen. Dieser dauert vielleicht fünf oder zehn Minuten, oder wenn das Eisen nicht sorgfältig gereinigt worden, mehre Stunden. Er rührt her von einer Wirkung der Schwefelleberlösung auf *Eisenoxyd*, und nicht von einer Wirkung auf metallisches Eisen. Wenn dieser Strom aufhört, kann man die störende Ursache als erschöpft betrachten. Die experimentellen Beweise von der Richtigkeit dieser Erklärung, werde ich später (2049) angeben.

1827) Eine andere Vorsicht betrifft die Wirkung zufälliger Bewegungen der Platten in der Lösung. Wenn man zwei Platinplatten in die Lösung dieses Schwefelkaliums stellt und die Kette darauf schließt, so wird, wenn die Vorrichtung vollkommen ist, ein eingeschlossenes Galvanometer keinen Strom anzeigen; wenn aber eine der Platten herausgezogen, auf wenige Secunden an

die Luft gebracht und dann wieder hineingesetzt wird, erweist sie sich negativ gegen die andere, und erzeugt einen Strom, der eine kurze Zeit dauert ¹). Dasselbe geschieht, wenn die beiden Platten aus Eisen und Platin oder sonst einem von dem Sulphuret nicht angegriffen werdenden Metall oder Stoff bestehen. In diesen Fällen rührt der Strom von der Veränderung her, welche die an der Platte haftende Schicht von Schwefelkaliumlösung durch die Luft erleidet ²); schon eine weit schwächere Ursache als diese erzeugt einen Strom, denn wenn man eine der Platinplatten herauszieht, gut abwäscht, trocknet und selbst erhitzt, wird sie, bei Wiederhineinsteckung, fast sicher den negativen Zustand auf ein oder zwei Secunden zeigen.

1828) Diese und andere störende Ursachen (*disturbing causes*) scheinen bei diesen Versuchen um so größer, als die angewandte Lösung ein vortrefflicher Leiter ist, sie treten aber nicht ein, sobald man jede Störung (*disturbance*) der Platten oder der Lösung verhütet; dann erlangt, wie zuvor gesagt, das Ganze einen normalen und vollkommen unthätigen Zustand.

1829) Hier haben wir demnach eine Vorrichtung, bei welcher der Contact von Platin und Eisen volle Freiheit hat jede Wirkung hervorzubringen, die er hervorzubringen vermag; und doch was ist die Folge? Durchaus nichts. Es geschieht nicht, weil der Elektrolyt ein so schlechter Leiter wäre, daß der Strom nicht durchgehen könnte, denn Ströme, weit schwächer als dieser vermuthlich ist, gehen leicht durch (1813), und der an-

1) Mariaoni hat ähnliche Erscheinungen beobachtet, als er von zwei, in Salpetersäure getauchten Platten die eine an die Luft brachte. *Ann. de chim.* 1830, *XLV.* p. 22.

2) Becquerel hat schon vor langer Zeit die Wirkung der Luft auf eine, in gewisse Lösungen getaucht gewesene Platte beschrieben. Gewöhnlich wird die der Luft ausgesetzte Platte positiv bei Wiedereintauchen. *Ann. de chim.* 1824, *XXV.* p. 405.

gewandte Elektrolyt leitet ungleich stärker als die gewöhnlich in Volta'schen Ketten angewandten, bei denen der Strom doch als vom Contact abhängig betrachtet wird. Der einfache Schluss, zu welchem dieser Versuch führt, ist meiner Meinung nach der, daß der Contact von Eisen und Platin durchaus ohne elektromotorische Kraft ist (1835. 1859. 1889).

1830) Wenn der Contact ächt thätig und wirksam gemacht wird, indem man gemäß der schönen Entdeckung von Seebeck seine (des Berührungspunktes. *P.*) Temperatur verschieden macht von der der übrigen Kette, so wird die Strom-erzeugende Kraft sichtbar (1824). Dies befähigt uns, die vorausgesetzte Kraft des bloßen Contacts mit dem eines Thermo-Contacts zu vergleichen, und wir finden, daß der letztere unendlich größer ist als der erstere, denn der erste ist Null. Denselben Vergleich zwischen dem bloßen Contact und dem Thermo-Contact kann man anstellen, indem man den in gewöhnlicher Temperatur gehaltenen Contact bei *c* gegen die entweder erwärmten oder erkälteten Contacte bei *a* oder *b* wirken läßt. Sehr geringe Aenderungen in der Temperatur an diesen Orten erzeugen augenblicklich den entsprechenden Strom; allein der bloße Contact bei *x* thut nichts.

1831) So glaube ich auch, daß sich bei *x* ein wahrer und philosophischer, und selbst strenger Vergleich machen läßt zwischen der angenommenen Wirkung des bloßen Contacts und der der chemischen Action. Denn wenn man bei *x* die Metalle trennt, und ein mit verdünnter Säure oder Salzlösung benetztes Papier, oder nur die Zunge oder einen feuchten Finger einschiebt, wird ein Strom erzeugt, weit stärker als der, den die Thermo-Wirkung (*thermo-currents*) hervorbringen kann (1830), und zwar vom Eisen durch die eingeschaltete Säure oder sonstige Flüssigkeit zu dem Platin. Dies ist ein Fall von einem Strom aus chemischer Wirkung

ohne irgend ein Metall-Contact in der Kette, von dem für einen Moment die Wirkung abhängig angenommen werden kann (879); es ist selbst ein Fall, wo der Metall-Contact gegen chemische Action vertauscht wird, mit dem Resultat, dafs wo der Contact als ganz unwirksam befunden worden, die chemische Action einen sehr kräftigen Strom erzeugt.

1832) Es ist deshalb ganz unnöthig zu sagen, dafs derselbe experimentelle Vergleich an jedem der Contacte *a* oder *b* gemacht werden kann.

1833) Angenommen für den Augenblick, die Combination bewiese, dafs der Contact zwischen Platin und Eisen bei *x* keine elektromotorische Kraft habe (1835. 1859), so folgt auch, dafs der Contact des Platins oder Eisens mit irgend einem anderen Metalle keine solche Kraft besitzt. Denn, wenn ein anderes Metall, wie Zink, zwischen das Eisen und Platin bei *x* (Fig. 4) eingeschaltet wird, entsteht kein Strom; und doch zeigt die Probe mit einer geringen Erwärmung bei *a* und *b* durch den entsprechenden Strom, dafs die Kette jeden Strom, der durchzugehen sucht, leitet. Dafs die Contacte von Zink mit Eisen und mit Platin von gleicher elektromotorischer Kraft seyen, wird keinen Augenblick von den Anhängern der Contacttheorie angenommen; wir müßten also eine resultirende Wirkung haben, die gleich wäre dem Unterschiede der beiden Kräfte und einen gewissen Strom erzeugte. Nun aber wird kein Strom erzeugt; folglich schliesse ich, unter obiger Annahme, dieß beweise, dafs die Contacte *Eisen-Zink* und *Platin-Zink* ganz ohne elektromotorische Kraft sind.

1834) Gold, Silber, Kalium und Kupfer wurden bei *x* eingeschaltet, doch mit eben so negativem Erfolg; und ohne Zweifel möchte es sich so mit jedem andern Metalle verhalten, selbst nach der von den Anhängern der Contacttheorie zwischen den Metallen angenommenen Relation (1809). Dasselbe negative Resultat ergab

sich bei Einschaltung manches anderen leitenden Körpers an jenen Ort, z. B. der schon (1820) als gute Leiter des Thermo-Stroms erwähnt; und dies beweist, glaube ich, daß der Contact irgend eines desselben mit Eisen und Platin gänzlich unwirksam ist als Quelle von elektromotorischer Kraft.

1835) Die einzige Antwort, welche die Contacttheorie mir scheint auf die vorstehenden Thatsachen und Schlüsse geben zu können, ist zu sagen, daß die Lösung des Schwefelkaliums in dem Gefäß *D* (Fig. 4 Taf. III) als ein Metall wirke (1809), und dadurch alle Contacte in der Kette genau aufgewogen seyen. Ich will mich für jetzt nicht dabei aufhalten, zu zeigen, daß es für die Contacttheorie der Volta'schen Säule (1810. 1861) wesentlich sey, *das Gesetz*, welches für die Metalle und starren Leiter gelten soll, aber nur eine Annahme ist, doch in Bezug auf die Elektrolyte oder Flüssigkeiten in der Volta'schen Säule aufzugeben (1810. 1861) ¹⁾ oder zu beweisen, daß die Elektrolyte nur darin den Metallen nicht gleich seyen, daß sie keine elektromotorische Contactkräfte haben; vielmehr will ich, da ich glaube, dies werde in Kurzem sehr klar werden, in den experimentellen Resultaten weiter geben, und diese Punkte späterhin wieder aufnehmen (1859. 1889).

1836) Der Versuch wurde nun wiederholt, mit der einzigen Abänderung, daß, statt des Eisens (1824), eine Stange *Nickel* genommen wurde ²⁾. Auch jetzt ergab

1) Siehe Fechner's Worte, *Phil. Magazine*, 1838, *XIII* p. 377. (Annal. Bd. XXXXII S. 512.)

2) Es giebt eine andere Form dieses Versuchs, die ich zuweilen anwandte; sie besteht in der Fortlassung des Glases *F* (Fig. 4) und unmittelbarer Verbindung der darin stehenden Platinplatten. Die Vorrichtung kann dann als drei Contacte zwischen Platin und Eisen darbietend angesehen werden, zwei in der einen Richtung und eine in der andern wirkend. Die Vorrichtung und Resultate sind wesentlich dieselben als die schon gegebenen. Eine noch einfachere, und

sich die Combination als ein guter Leiter für schwache Thermoströme; allein als äußerst unwirksam als Volta'sche Kette, wenn Alles gleiche Temperatur hatte, und die nöthigen Vorsichtsmafsregeln getroffen waren (2051). Einschaltung von Metallen am Berührungspunkt x war so wirkungslos als zuvor (1834); dagegen eine Einschaltung von chemischer Action daselbst von eben so auffallendem Einflufs wie früher (1831). Alle Resultate gingen in der That den früher erhaltenen parallel; und wenn die damals gemachten Schlüsse richtig waren, so folgt nun, dafs auch der Contact von Platin und Nickel mit einander oder mit irgend sonst einem bei x eingeschalteten Metall oder starren Leiter ganz ohne elektromotorische Kraft ist ¹).

1837) Auf gleiche Weise wurden viele andere Metalle paarweise verglichen, wobei sie durch Schwefelkaliumlösung an der einen Seite und durch gegenseitigen Contact an der andern verknüpft waren. Folgendes sind Fälle dieser Art: *Eisen* und *Gold*; *Eisen* und *Palladium*; *Nickel* und *Gold*; *Nickel* und *Palladium*; *Platin* und *Gold*; *Platin* und *Palladium*. In allen diesen Fällen waren die Resultate dieselben wie bei den Combinationen von *Eisen* und *Platin*.

1838) Es ist nothwendig, die gehörige Vorsicht zu treffen, dafs man die Vorrichtungen in einem untadelhaften Zustande habe. Oft geschieht es, dafs die erste Ein-

doch eben so entscheidende Vorrichtung für manche Argumente ist die, dafs man das Eisen zwischen a und b ganz fortläfst, so dafs man nur einen Contact, den bei x , zu betrachten hat.

- 1) Ein Stück Nickel war, bei seiner Eintauchung, sieben bis acht Minuten lang positiv gegen Platin; darauf wurde es neutral. Herausgenommen schien es eine gelbliche Farbe zu besitzen, wie wenn es mit einer Haut von Schwefel bekleidet wäre; ich vermuthete dies Stück habe gleich Blei (1885) und Wismuth (1895) gewirkt. Es ist schwierig, reines und vollkommen dichtes Nickel zu bekommen; sobald es poröse ist, erzeugt die in den Poren zurückgehaltene Substanz Ströme.

tauchung der Platten eine Ablenkung giebt. In der That ist es fast unmöglich zwei Platten *desselben Metalls* in eine Lösung zu tauchen, ohne eine Ablenkung zu erhalten; allein diese verschwindet alsbald, und dann kann die Kette zur Untersuchung benutzt werden (1826). Zuweilen erhält man eine schwache, aber mehr anhaltende Ablenkung der Nadel. Wenn z. B. Platin und Palladium die Metalle sind, ist der erste Effect ein Strom, der die Nadel um 3° ablenkt und das Platin als positiv gegen das Palladium erweist. Die Wirkung von 3° ist jedoch fast nichts im Vergleich zu der eines bloßen Thermostroms, da dieser eine Ablenkung von 60° und mehr bewirkt; überdiess hat jene Wirkung, gesetzt auch sie wäre wesentlich, eine falsche Richtung für die Contacttheorie. Ich bin jedoch geneigt, sie für jene Kraft zu halten, welche Platin und Palladium besitzen, Verbindungen und Zersetzungen zu bewirken, ohne selbst mit in die Verbindung einzutreten. Ich habe gelegentlich gefunden, daß wenn man eine Platinplatte eine Stunde lang in einer starken Schwefelkaliumlösung liegen läßt, eine kleine Menge Schwefel auf dieselbe abgesetzt wird. Was auch die Ursache des schwachen Stroms seyn mag, so ist er doch zu schwach, um eine Stütze für die Contacttheorie seyn zu können; während er andererseits keine (*delicate*), und deshalb starke Anzeigen zu Gunsten der chemischen Theorie liefert.

1839) Die Gestalt und Anordnung des Glashafens *D* (Fig. 4 Taf. III) wurde so verändert, daß Versuche mit andern Körpern als Metalle angestellt werden konnten. Die Schwefelkaliumlösung wurde in ein flaches Gefäß gegossen und die Platinplatte so gebogen, daß der eingetauchte Theil dem Boden des Gefäßes entsprach. Auf diesen wurde ein lose zusammengeschlagenes Stück Tuch in die Lösung gelegt, und auf dieses wiederum das mit dem Platin zu vergleichende Mineral oder Material. Die Flüssigkeit hatte solche Tiefe, daß ein Theil der

Substanz in derselben war, das Uebrige aber rein und trocken blieb. Auf letzteren Theil wurde der die Kette schließende Platindraht gestellt. Die Anordnung dieses Theils der Kette sieht man im Durchschnitte in Fig. 5 Taf. III, wo *H* ein Stück Bleiglanz vorstellt, das mit dem Platin *P* verglichen werden soll:

1840) Auf diese Weise wurden *Bleiglanz*, dichter gelber *Kupferkies*, *Schwefelkies*, *Oxydkügelchen von verbranntem Eisen* mit *Platin* verglichen, und dabei Schwefelkaliumlösung als Elektrolyt in der Kette benutzt; die Resultate waren dieselben wie früher bei Metallen (1829. 1833).

1841) Späterhin zu beschreibende Versuche haben Anordnungen, in welchen, mit demselben Elektrolyt, *Bleiglanz* verglichen wurde mit *Gold*, *Palladium*, *Eisen*, *Nickel* und *Wismuth* (1885. 1886), auch *Schwefelwismuth* mit *Platin*, *Gold*, *Palladium*, *Eisen*, *Nickel*, *Blei* und *Schwefelblei* (1894); und immer mit demselben Resultat. Wo keine chemische Action vorhanden war, ward auch kein Strom gebildet; obgleich die Kette ein vortrefflicher Leiter war, und der Contact da war, durch welchen, wie es in der Contacttheorie angenommen wird, ein solcher Strom erzeugt werden mußte.

1842) Statt der starken Auflösung des gelben Schwefelkaliums wurde nun eine schwache, bestehend aus einem Volum der starken (1812) und zehn Volumen Wasser, angewandt. In diese Flüssigkeit wurden, wie zuvor (1824) Platten von Platin und Eisen gestellt. Zuerst war das Eisen negativ (2049); allein in zehn Minuten war es neutral und die Nadel auf 0° ¹). Ein

1) In diesen und den ähnlichen früheren Fällen wurde dafür gesorgt, das Platin von jeder reagirenden Kraft, die seine Oberfläche durch Wirkung des vorhergehenden Stroms erlangt haben mochte, zu befreien, dadurch, daß man es von den andern Metallen trennte und in der Flüssigkeit auf einen Augenblick mit einer andern Platinplatte berührte.

bei x erregter schwacher chemischer Strom (1831) und selbst ein Thermostrom ging mit Leichtigkeit durch. Eine starke und eine schwache Lösung dieses Elektrolyten zeigen also gleiche Erscheinungen. Bei fernerer Verdünnung der Lösung war in derselben das Eisen, nach dem ersten Effect, bleibend aber schwach positiv. Nach einiger Zeit fand sich jedoch in allen solchen Fällen schwarzes Sulfuret hie und da auf dem Eisen. Gerostetes Eisen war negativ gegen Platin (2049) in dieser sehr schwachen Lösung, welche durch directe chemische Action metallisches Eisen positiv machen könnte.

1843) In allen vorhergehenden Versuchen bestand der angewandte Elektrolyt aus einer Lösung von Schwefelkalium. Jetzt vertauschte ich denselben gegen einen andern, von sehr verschiedener Natur, nämlich gegen *grüne salpetrige Säure* (1816), welche, wie schon gezeigt, ein vortrefflicher Leiter der Electricität ist. Als Metalle dienten Eisen und Platin, beide in Form von Drähten. Das Gefäß, in das sie eingetaucht wurden, war eine Röhre wie die früher (1815) beschriebene. Im Uebrigen war die Vorrichtung ähnlich der schon gebrauchten (1824. 1836). Anfangs entstand ein Strom, wobei das Eisen in der Säure positiv gegen das Platin war; doch dieser *verschwand schnell* und die Galvanometernadel kam auf 0°. In diesem Zustande konnte die Kette jedoch nicht in allen Stücken mit einer, in der Schwefelkaliumlösung der Elektrolyt ist (1824), verglichen werden; denn, obwohl sie den Thermostrom von Antimon und Wismuth bis zu einem gewissen Grade leitete, so war doch dieser Grad sehr gering, verglichen mit dem der früheren Vorrichtung, oder derjenigen Kette, in welcher die salpetrige Säure sich zwischen zwei Platinplatten befand (1816). Diese merkwürdige Schwächung ist Folge des eigenthümlichen Zustandes, welchen, wie es Schönbein durch seine zahlreichen Versuche so wohl

beschrieben und erläutert hat, das Eisen annimmt. In-
 dafs, wiewohl es zugegeben werden mufs, dafs das Ei-
 sen in Berührung mit der Säure sich in einem besonde-
 ren Zustand befindet (1951. 2001. 2033), so ist es doch
 auch klar, dafs eine Kette, bestehend aus Platin, Eisen,
 passivem Eisen (*peculiar iron*) und salpetriger Säure, kei-
 nen Strom erzeugt, wiewohl sie einen Thermostrom leitet.

1844) Wenn aber der Contact von Platin und Ei-
 sen eine elektromotorische Kraft besitzt, warum erzeugt
 er keinen Strom? Erwärmung (1830) oder eine geringe
 chemische Action (1831) an der Berührungsstelle, er-
 zeugt einen Strom, und die letztere sogar einen starken.
 Wenn nun jedes Andere als der Contact einen Strom
 erzeugen kann, warum thut es denn dieser nicht? Die
 einzigen Antworten darauf sind: dafs das passive Eisen
 dieselben elektromotorischen Eigenschaften und Relatio-
 nen als das Platin besitze, oder dafs die salpetrige Säure
 unter demselben Gesetze wie die Metalle stehe (1809.
 1835), und dadurch die Summe aller Contacteffecte ver-
 nichtet werde, oder ein genaues Aufheben der Kräfte er-
 folge. Dafs das Eisen in sofern dem Platin gleiche als
 es an seinen Contactpunkten keine elektromotorische
 Kraft ohne chemische Action besitze, glaube ich; dafs
 es aber diesem in seinen elektrischen Actionen unähn-
 lich sey, erhellt aus der Verschiedenheit zwischen den
 beiden, sowohl in concentrirter als in verdünnter Sal-
 petersäure, aus der sehr grossen Verschiedenheit, mit
 der sie elektrische Ströme in Salpetersäure und Schwefel-
 kalium führen, und auch aus andern Verschiedenhei-
 ten. Dafs die salpetrige Säure, was ihr Contactvermö-
 gen betrifft, von den übrigen Elektrolyten getrennt, und
 mit den Metallen in dem, was bei diesen nur eine An-
 nahme ist, zusammengestellt werden müsse, ist eine will-
 kührliche Erklärungsweise, deren Schwierigkeit bei dem
 Schwefelkalium (1835. 1859. 1839. 2060) späterhin in
 Betracht kommen wird.

1845) Dem Elektrochemiker ist der Fall nur iner von den vielen starken Beispielen, welche zeigen, daß wo chemische Action in der Volta'schen Kette fehlt, kein Strom zu Stande kommen kann, und daß, mag Schwefelkaliumlösung oder salpetrige Säure der Elektrolyt oder die verbindende Flüssigkeit seyn, doch das Resultat dasselbe ist, und der Contact sich als elektromotorische Bedingung unwirksam erweist.

1846) Ich brauche wohl nicht zu sagen, daß die Einschaltung anderer Metalle zwischen das Eisen und das Platin an ihrer Berührungsstelle keinen Unterschied in den Resultaten herbeiführt (1833. 1834) und keinen Strom erzeugt; während, wie ich gesagt, eine Erwärmung oder chemische Action daselbst, ihre entsprechenden Wirkungen hervorbringt. Allein diese Parallelen in Wirkung und Nichtwirkung zeigen die Identität der Natur dieser Kette (ungeachtet der Bildung des passiven Zustandes auf der Oberfläche des Eisens) und der mit Schwefelkaliumlösung; so daß alle aus letzterer gezogenen Schlüsse auch hier anwendbar sind, und wenn diese als Beweis gegen die Contacttheorie fest steht, dasselbe auch von jener gilt.

1847) Ich gebrauchte nun Eisenoxyd und Platin als Extreme des starren Theils der Kette und salpetrige Säure als Flüssigkeit, d. h. ich überzog Eisendraht, durch Erhitzung über der Weingeistflamme, mit einer Oxydschicht, in der Weise, wie es von Schönbein bei seinen Versuchen empfohlen worden ist, und wandte ihn nun statt des blanken Eisens an (1843). Das Eisenoxyd war aufangs schwach positiv, und unmittelbar darauf neutral. Nun gab diese Kette, gleich der vorigen, keinen Strom bei gewöhnlichen Temperaturen; allein im Leitvermögen wich sie sehr von jener ab, indem sie für den Thermoström ein sehr vortrefflicher Leiter war, und das Eisenoxyd nicht jenes Hemmniss für den Strom darbot, wie es das passive Eisen that (1843. 1844). Eisenoxyduloxyd

(*Scale oxide of iron*) und Platin bringen also, wenn salpetrige Säure die dritte Substanz in der Probekette ist, keinen Strom durch Contact hervor; und so stimmen diese Resultate mit den früher erhaltenen, wobei die dritte Substanz aus Schwefelkaliumlösung bestand.

1848) Bei Anwendung von salpetriger Säure ist es nöthig gewisse Vorsichtsmafsregeln zu nehmen. Wenn nämlich aus grüner salpetriger Säure, Platindrähten und einem Galvanometer eine Kette gebildet wird, so sind nach wenigen Secunden alle Spuren des Stroms verschwunden, der durch die anfänglichen Störungen entstanden ist; bringt man aber einen der Drähte an die Luft und darauf sogleich wieder in seine frühere Stellung, so bildet sich ein Strom, und dieser Draht ist, durch den Elektrolyten hin, negativ gegen den andern. Wird einer der Drähte nur bis zu geringer Tiefe, z. B. einen Viertelzoll tief, in die Säure getaucht, so bewirkt eine Hebung dieses Drahts von nicht mehr als $\frac{1}{4}$ Zoll und augenblickliches Wiederhinstellen denselben, Effect. Diese Wirkung entspringt aus der Verdampfung der salpetrigen Säure an dem herausgezogenen Draht (1937). Ich werde späterhin hierauf zurückkommen; für jetzt wünsche ich nur die daraus fließende Vorsichtsmafsregel zu bezeichnen, nämlich die Nothwendigkeit, die eingetauchten Drähte während des Versuchs ungestört zu lassen.

1849) Ich schritt nun zu den Thatsachen, die Schönbein über die Beziehung des Eisens zur Salpetersäure bekannt gemacht hat, und gebrauchte dabei diese Säure als Flüssigkeit in einer aus Eisen und Platin gebildeten Volta'schen Kette. Reine Salpetersäure hat so wenig Leitvermögen (1817), dafs sich voraussetzen läfst, sie sey fähig, jeden entspringenden Strom aus der Contactwirkung zwischen Eisen und Platin zu hemmen, und überdies kann man ihr bei diesen Versuchen vorwerfen, dafs sie, da sie ein

wenig auf das Eisen einwirkt, einen chemisch erregten Strom erzeuge, welcher seine Wirkung mit dem des Contactstroms vermische, wogegen hier die Aufgabe ist, durch Ausschließung solcher chemischen Action, den Einfluß des Contactes bloßzulegen. Dennoch stimmen die mit ihr erhaltenen Resultate mit den vollkommeneren, die bereits beschrieben wurden; denn wiewohl in einer Kette aus Eisen, Platin und Salpetersäure durch die vereinten Wirkungen der chemischen Action auf das Eisen und des Contacts zwischen Eisen und Platin ein Strom von einer gewissen constanten Kraft hervorgebracht wird, wie es das Galvanometer anzeigt, so bewirkt doch eine kleine chemische Action, die wie zuvor (1831) an der Contactstelle des Eisens und Platins in Spiel gesetzt wird, einen bei weitem stärkeren Strom. Wenn nun von dem schwächeren Strom derjenige Theil, der von der chemischen Action herrührt, abgezogen wird, wie wenig Wahrscheinlichkeit hat die Voraussetzung, daß irgend eine Wirkung aus dem Contact der Metalle hervorgehe.

1850) Allein *rothe Salpetersäure*, mit Platinplatten, leitet einen Thermostrom gut, selbst wenn sie bedeutend verdünnt ist (1818). Gebraucht man eine solche rothe Säure zwischen Eisen und Platin, so ist das Leitvermögen so stark, daß die Hälfte des permanenten Stroms durch einen entgegengesetzten Thermostrom von Wismuth und Antimon überwältigt werden kann. So ist ein Art Vergleich gemacht zwischen einem Thermostrom einerseits und einem Strom aus den vereinigten Effecten der chemischen Action auf das Eisen und des Contactes zwischen Eisen und Platin andererseits. Erwägt man nun wie schwach angenommenemaisen ein Thermostrom ist, so wird man beurtheilen, wie stark der aus dem Contact entspringende Theil des andern Stroms auf's Höchste seyn könne, und wie wenig derselbe fähig sey, die stärkeren Ströme der gewöhnlichen Volta'schen Combinationen zu erklären.

1851)

1851) Wenn statt des blanken Eisendrahts ein in der Weingeistflamme oxydirter mit Platin in reiner starker Salpetersäure angewandt wird, so erhält man einen schwachen Strom, wobei das Eisenoxyd positiv gegen das Platin, und das Resultat in der Hauptsache wie beim Eisen ist. Bei Anwendung einer mit vier Volumtheilen Wasser verdünnten Säure ist die Ablenkung sogar schwächer als bei der concentrirten Säure, und es sind die empfindlichsten Mittel erforderlich, um den Strom zu beobachten. Allein in beiden Fällen findet, wenn an der Contactstelle eine chemische Wirkung eingeschaltet wird, der entstandene Strom einen guten Durchgang, und selbst ein Thermostrom erweist sich kräftiger als irgend einer aus dem Contact entspringender.

1852) In diesen Fällen ist es am sichersten, den oxydirten Eisendraht ganz unterzutauchen, und ihn dort mit einem Platindraht zu berühren; denn wenn das oxydirte Eisen aus der Säure in die Luft hineinragt, ist man fast gewiss, dafs er von der vereinten Wirkung der Luft und der Säure, an deren Gränzfläche, zu leiden hat.

(Schluss in Heft IV.)

XI. *Ueber die beim Schmelzen verschwindende Wärme; von Hrn. C. Despretz.*

(*Compt. rend. T. XI p. 806. Auszug.*)

Die vollständige Lösung der Aufgabe über die Schmelzwärme erfordert viele Versuche. Unumgänglich muß man kennen: 1) den Schmelzpunkt, 2) die specifische Wärme beim starren Zustande für mehre Temperaturen, 3) die specifische Wärme beim flüssigen Zustand, und 4) die beim Schmelzen verschwindende Wärme. Auch ist es nöthig, die Volumsänderung beim Flüssigwerden zu mes-

wiewohl dies zu wissen für die richtige Uebertragung der oben genannten Resultate auf die Vorgänge in der Volta'schen Säule nothwendig ist. Nur eine Bemerkung will ich mir noch erlauben, die nämlich, das falls es gegründet ist, das die Polarisation in einem geraden Verhältniß zur Stromstärke steht, damit ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen ihr und dem Uebergangswiderstand gegeben seyn würde.

X. *Sechszehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektrizität:*
von Michael Faraday.

(Schluss von S. 177.)

1853) Ich schritt nun zum Gebrauche einer ganz anderen Flüssigkeit, nämlich *Kalilösung*, die schon von De la Rive mit Eisen und Platin angewandt wurde, und im concentrirten Zustande so gut leitet, das selbst ein Thermostrom durchgeht (1819), mithin vollkommen hinreicht einen Contactstrom nachzuweisen, wenn ein solcher existirt.

1854) Dennoch, wenn eine starke Lösung dieser Substanz mit Silber und Platin (Körpern, die bei Verknüpfung mit Salpetersäure oder Salzsäure hinreichend von einander abweichen) wie in den früheren Fällen angeordnet wurde, entstand nur ein sehr schwacher Strom, so das die Galvanometernadel fast auf Null verblieb. Der Contact dieser Metalle schien also keinen merklichen Strom zu erzeugen, und zwar deshalb, wie ich fest überzeugt bin, weil in solchem Contact keine elektromotorische Kraft existirt. Wurde der Contact gegen eine sehr schwache chemische Wirkung vertauscht, namentlich gegen die, welche aus der Einschaltung eines mit

verdünnter Salpetersäure (1831) benetzten Stückchens Papier hervorging, so entstand ein Strom. So erzeugte denn auch hier eine kleine chemische Action, ohne Contact, einen Strom, während ohne chemische Action mit Metall-Contact keiner entstand.

1855) Eisen oder Nickel, in dieser starken Kalilösung mit Platin verbunden, war positiv. Der entstandene Strom nahm aber schnell ab, und nach einer Stunde war er sehr schwach. Nach Aufhebung des Metallcontacts bei x (Fig. 4 Taf. III) und Anbringung einer schwachen chemischen Action daselbst, z. B. mittelst verdünnter Salpetersäure, kam ein von der letzteren erzeugter Strom zum Vorschein. Die Fälle sind also den zuvor erwähnten (1849 etc.) analog, und zeigen wie wenig der Contact für sich vermag, da die vereinte Wirkung des Contacts zwischen Eisen und Platin, und der chemischen Action zwischen Kali und Eisen sehr klein war im Vergleich zu der dagegensetzten chemischen Action der verdünnten Salpetersäure.

1856) Statt der starken Kalilösung wurde eine weit schwächere angewandt, bestehend aus 1 Vol. der starken und 6 Vol. Wasser; allein das Resultat mit Silber und Platin war dasselbe. So lange der bloße Contact vorhanden war, entstand kein Strom, so wie aber an seine Stelle eine kleine chemische Action gesetzt wurde (1831), wurde unmittelbar ein Strom erzeugt.

1857) Eisen und Nickel mit Platin in der schwachen Lösung, brachten ähnliche Resultate hervor, ausgenommen, daß der positive Zustand dieser Metalle etwas bleibender war als in der starken Lösung. Doch war er außer allem Verhältniß klein gegen den, welchen man nach den Contact-Theorie hätte erwarten sollen.

1858) So ergaben sich demnach die Contacte von Metallen und anderen gut leitenden starren Körpern höchst

unwirksam in Hervorbringung eines Stroms, es mochte Kalilösung, Schwefelkaliumlösung, wässrige salpetrige Säure, Salpetersäure oder ein Gemisch von diesen Säuren der dritte oder flüssige Körper in der Kette seyn. Alle beim Schwefelkalium (1833) angeführten Argumente rücksichtlich der Unwirksamkeit der Contacte von Körpern, die zwischen den beiden hauptsächlich starren Substanzen eingeschaltet wurden, finden überdies ihre Anwendung hier beim Kali, wie sie es auch thun in jedem Fall einer leitenden Kette, wo die eingeschaltete Flüssigkeit ohne chemische Action ist und kein Strom erzeugt wird. Liefse sich ein Fall aufweisen, in welchem die eingeschaltete Flüssigkeit, bei hinlänglich guter Leitung, ohne Wirkung ist, und doch ein Strom erzeugt wird, dann in der That würde die Contacttheorie einen Beweis zu ihrem Gunsten erlangen, welcher, so weit ich einzusehen vermag, nicht widerlegt werden könnte. Ich habe ängstlich nach einem solchen Falle gesucht, aber keinen finden gekonnt (1798).

1859) Das Argument ist nun in dem geeigneten Zustand zur Wiederaufnahme des zuvor erwähnten (1835. 1844) wichtigen Punkts, welcher, wenn er mit Wahrheit von einem Vertheidiger der Contacttheorie vorgebracht werden könnte, die Kraft der obigen experimentellen Resultate völlig vernichten würde, obwohl er diese Theorie nicht in den Stand setzt, einen Grund für die Thätigkeit der Säule und die Existenz eines Stroms in derselben anzugeben; — welcher aber, wenn er falsch ist, die Contacttheorie ganz wehrlos und unbegründet lassen würde.

1860) Ein Anhänger der Contacttheorie kann sagen, dafs die verschiedenen leitenden Substanzen, die in vorstehenden Versuchen angewandt wurden, den Metallen gleich seyen, d. h. dafs sie an ihren Berührungs-

punkten mit den Metallen und andern zur Schließung der Kette angewandten starren Leitern eine elektromotorische Kraft entwickeln, daß diese aber an jeder Contactstelle eine so abgemessene (*consistent*) Stärke habe, daß die Summe der Kräfte in einer geschlossenen Kette Null sey (1809). Die Wirkungen der Contacte seyen elektromotorische Spannungswirkungen (*tense electromotive actions*), allein aufgewogene, und so könne kein Strom entstehen. Allein wo ist eine Erfahrung zur Stütze dieser Behauptung? Wo sind die gemessenen elektromotorischen Resultate, die dies beweisen (1808)? Ich glaube, es giebt keine.

1861) Die Contacttheorie nimmt an, daß der bloße Contact von verschiedenartigen Substanzen elektromotorische Kräfte entwickle, und überdies, daß zwischen Metallen und flüssigen Leitern ein Unterschied bestehe (1810), ohne welche Annahme die Theorie den Strom in der Volta'schen Säule nicht erklären kann; denn während vorausgesetzt wird, daß in einer ganz metallischen Kette die Contacteffecte immer vollständig aufgewogen werden, wird auch angenommen, daß die Contacteffecte der Elektrolyte oder eingeschalteten Flüssigkeiten mit den Metallen sich nicht aufheben, sondern so entfernt von jeder Art von Gleichgewicht bleiben, daß kräftige Ströme, selbst die kräftigsten einer Volta'schen Säule entstehen können. Wenn dem so ist, warum macht aber denn die Schwefelkaliumlösung eine Ausnahme? Sie hat keine Aehnlichkeit mit Metallen; sie scheint nicht ohne Zersetzung zu leiten; sie ist ein vortrefflicher Elektrolyt, und in gewissen Fällen (1880) ein vortrefflicher *erregender* Elektrolyt, welcher, wenn er chemisch wirkt, die kräftigsten Ströme erzeugt; in allen diesen Punkten ist sie den Metallen ganz unähnlich, und in ihrer Wirkung ähnlich den sauren oder salzigen Leitern, die man gewöhnlich anwendet. Wie kann man denn, ohne einen einzigen directen Versuch, und bloß um die Gründe der

Gegner zu vereiteln, sich die Voraussetzung erlauben, daß sie ihren Platz unter den Elektrolyten verlasse und mit den Metallen in eine Klasse komme; und zwar in einem Punkte, der, selbst bei diesen, eine reine Annahme ist (1809).

1862) Es ist aber nicht allein das Schwefelkalium, dem man dieses Vorrecht einräumen müßte; es müßte auch ausgedehnt werden auf die salpetrige Säure (1843. 1847), auf die Salpetersäure (1849 etc.) und selbst auf Kalilösung (1854); alle diese gehören zur Klasse der Elektrolyte, und zeigen doch keine Ströme in Ketten, wo sie nicht chemisch wirken. Dieselbe Ausnahme muß ferner für *schwache Lösungen* von Schwefelkalium (1842) und Aetzkali (1856) gemacht werden; denn sie zeigen gleiche Erscheinungen wie die stärkeren Lösungen. Und wenn die Contacttheoristen sie für diese schwache Lösungen in Anspruch nehmen, wie wollen sie es denn mit der schwachen Salpetersäure machen, welche der starken in ihrer Wirkung auf Eisen nicht ähnlich ist (1877) sondern einen kraftvollen Strom erzeugt.

1863) Der Anhänger der chemischen Theorie wird von keiner dieser Schwierigkeiten behelligt; denn erstlich prüft er durch einen einfachen directen Versuch, ob eine der beiden gegebenen Substanzen in der Kette chemisch auf einander wirke. Ist es der Fall, so erwartet er einen entsprechenden Strom zu finden, im entgegengesetzten Fall findet er keinen Strom, obwohl die Kette ein guter Leiter ist, und er sorgfältig darnach sieht (1829).

1864) Ferner! nimmt er den Fall mit Eisen, Platin und Schwefelkaliumlösung, so ist kein Strom da; ersetzt er aber das Eisen durch Zink, so findet er einen kräftigen Strom. Statt des Zinks könnte ich Kupfer, Silber, Zinn, Kadmium, Wismuth, Blei und andere Metalle nehmen; allein ich nehme Zink, weil es von dem Schwefelkalium gelöst wird, und so den Fall in einem sehr

einfachen Zustande läßt; die Thatsache ist indefs bei jedem andern Metalle eben so entschieden. Wenn nun die Contacttheorie richtig wäre, wenn Eisen, Platin und Schwefelkalium Contacte gäben, die hinsichtlich der elektromotorischen Kraft, im vollkommenen Gleichgewicht ständen, warum zerstört der Austausch des Eisens gegen Zink das Gleichgewicht? Der Tausch eines Metalls gegen ein anderes in einer metallischen Kette bewirkt keine Veränderung dieser Art; und dasselbe gilt von der großen Zahl der Körper, welche, als starre Leiter, zur Bildung von leitenden (aber chemisch unwirksamen) Ketten (1867 etc.) benutzt werden können. Wenn die Schwefelkaliumlösung zufolge ihrer Wirkung bei den angeführten Versuchen (1825 etc.) den Metallen beizuzählen ist, wie kommt es denn, daß sie, combinirt mit Zink, Kupfer, Silber u. s. w. (1882. 1885 etc.), den Metallen ganz unähnlich wirkt und mit gleicher Kraft wie die *besten* der anderen Klasse.

1865) Diese Schwierigkeit nöthigt, meiner Meinung nach, die Contacttheoristen zu einer neuen Annahme, zu der, daß diese Flüssigkeit zuweilen wie das beste Metall oder der beste Leiter erster Klasse wirke, zuweilen aber wie der beste Elektrolyt oder beste Leiter zweiter Klasse. Das würde aber sicherlich eine sehr lockere Art des Philosophirens in einer Erfahrungswissenschaft seyn (1889); und überdiess ist es höchst ungünstig für eine solche Annahme, daß diese zweite Bedingung oder Beziehung derselben sich niemals von selbst einstellt, so daß sie uns einen reinen Fall eines Stroms aus bloßem Contact liefert; er tritt niemals auf *ohne* jene chemische Action, auf welche die Chemisten so einfach jeden alsdann entstehenden Strom zurückführen.

1866) Ich brauche wohl nicht zu sagen, daß dasselbe Argument auf die Fälle, wo salpetrige Säure, Salpetersäure und Kalilösung benutzt werden, mit gleicher

Kraft anwendbar ist, und durch die Resultate derselben mit gleicher Stärke unterstützt wird (1843. 1849. 1853).

1867) Obwohl es für ganz unnöthig gehalten werden mag, bildete ich doch aus drei, sämmtlich leitenden Substanzen und dem eingeschlossenen Galvanometer viele Ketten, in der Hoffnung eine zu finden, die ohne chemische Action einen Strom gebe, und so eine elektromotorische Contactkraft feststelle. Die Anzahl und Verschiedenartigkeit dieser Versuche, bei denen Metalle, Graphit, Sulfurete, Oxyde, alles Leiter selbst für einen Thermostrom, auf unterschiedliche Weise combinirt wurden, wird aus folgender Uebersicht erhellen.

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1) Platin | 8) Kupferglanz |
| 2) Eisen | 9) Eisenkies |
| 3) Zink | 10) Kupferkies |
| 4) Kupfer | 11) Bleiglanz |
| 5) Graphit | 12) Schwefelkupfer, künstl. |
| 6) Hammerschlag | 13) Schwefeleisen, künstl. |
| 7) Graubraunsteinerz | 14) Schwefelwismuth. |
| 1 und 2 mit 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 | |
| 1 - 3 - 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 | |
| 1 - 5 - 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 | |
| 3 - 6 - 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 | |
| 4 - 5 - 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 | |
| 4 - 6 - 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 | |
| 4 - 7 - 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 | |
| 4 - 8 - 9, 10, 11, 12, 13, 14 | |
| 4 - 9 - 10, 11, 12, 13, 14 | |
| 4 - 10 - 11, 12, 13, 14 | |
| 4 - 11 - 12, 13, 14 | |
| 4 - 12 - 13, 14 | |
| 4 - 13 - 14 | |
| 1 - 4 - 12. | |

1868) Marianini giebt nach Versuchen an, Kupfer sey positiv gegen Schwefelkupfer ¹⁾; nach demselben Physiker ist, übereinstimmend mit den Voltaisten, Schwefelkúpfér positiv gegen Eisen (1878) und Eisen positiv gegen Kupfer. Diese drei Körper müßten daher eine sehr kräftige Kette geben; allein, was für Schwefelkupfer ich auch gebrauchen mochte, so erhielt ich doch von einer solchen Combination nicht die geringste Wirkung.

1869) Da Bleihyperoxyd ein Körper ist, der in Schwefelkaliumlösung und überhaupt in jeder Kette, wo er seinen Sauerstoff abgeben kann, einen kraftvollen Strom liefert, so glaubte ich erwarten zu dürfen, daß er durch seinen Contact mit Metallen einen Strom hervorbringen werde, wenn überhaupt Contact es könne. Ein Theil des nach (1822) bereiteten wurde wohl getrocknet, was hiebei durchaus wesentlich ist, und zu folgenden Combinationen verwandt:

Platin, Zink, Bleihyperoxyd

Platin, Blei, Bleihyperoxyd

Platin, Kadmium, Bleihyperoxyd

Platin, Eisen, Bleihyperoxyd.

Sobald nur Temperaturunterschiede ausgeschlossen waren, gab von allen diesen Combinationen keine die geringste Anzeige von einem Strom; wiewohl, sie alle was Leitungsfähigkeit betraf, vollkommen den Zweck entsprachen, d. h. selbst den sehr schwachen Thermostrom zu leiten vermochten.

1870) In der Contacttheorie sind es daher nicht allein die Metalle, von denen angenommen werden muß, daß ihre Contactkräfte in jeder aus ihnen gebildeten Kette sich bei völliger Vernichtung aufheben (1809), sondern alle starren leitfähigen Körper, Kohle, Oxyde, Sulfurete müssen in dieselbe Kategorie gestellt werden. Das-

1) *Memoria della Società in Modena* 1837, XXI p. 224.

selbe gilt von allen schon genannten Elektrolyten, Kalilösung, Schwefelkaliumlösung, salpetrige Säure, Salpetersäure, für alle Fälle, wo sie nicht chemisch wirken. In der That *alle Leiter*, welche in der Kette nicht chemisch wirken, müssen nach der Contacttheorie als in diesem Zustand angesehen werden, bis einmal ein Volta'scher Strom ohne chemische Action hervorgebracht wird (1858).

1871) Selbst wenn man dann zugiebt, es beweisen die von Volta und seinen Nachfolgern mit dem Elektrometer erhaltenen Resultate, daß der bloße Contact eine elektromotorische Kraft habe und einen solchen Effect hervorbringen könne, so zeigen doch sicherlich alle Versuche mit bloßem Contact allein, daß die elektromotorischen Kräfte in einer Kette immer aufgewogen sind. Wie könnten sonst die oben genannten, so höchst verschiedenartigen Substanzen in dieser Beziehung übereinstimmen? es sey denn in der That, alle stimmten darin überein, daß sie durchaus keine solche Kraft besitzen. Wenn dem aber so ist, wo ist die Quelle der Kraft, welche, zufolge der Contacttheorie, den Strom in der Volta'schen Säule erklären soll. Wenn sie nicht aufgewogen sind, wo ist ein genügender Fall, daß Contact für sich einen Strom erzeuge? Oder wo sind die numerischen Data, welche die Möglichkeit eines solchen Falls erweisen (1808. 1868)? Die Contact-Physiker sind verpflichtet hervorzubringen nicht einen Fall, wo der Strom unendlich klein ist, denn ein solcher kann den Strom der Volta'schen Säule nicht erklären und fällt immer innerhalb des streitigen Gebietes, welches De la Rive so gut vertbeidigt hat, — sondern einen Fall (*a case and data*) von solcher Deutlichkeit und Wichtigkeit, daß er werth sey, den vielen von den Chemisten hervorgebrachten Fällen gegenüber gestellt zu werden (1892); denn ohne ihn scheint mir die Contacttheorie, auf die Säule angewandt, *keinen* Halt (*support*) zu haben, und da sie elektromotorische Contactkraft selbst *mit* dem Zu-

stand der Aufwucht (*balanced condition*) behauptet, fast ohne Grund (*foundation*) zu seyn.

1872) Um diese und ähnliche Schlüsse zu vermeiden, muß die Contacttheorie sich in der sonderbarsten und unregelmäßigsten Weise schmiegen und biegen. So muß angenommen werden, der Contact der Schwefelkaliumlösung mit Eisen sey aufgewogen durch die vereinte Kraft ihres Contacts mit Platin und des Contacts von Eisen und Platin mit einander; allein beim Vertausche des Eisens gegen Blei wird der Contact des Sulfurets mit dem letzteren Metall nicht mehr durch die beiden anderen Contacte aufgewogen, sondern hat plötzlich seine Relation verändert. Nach wenigen Secunden, wenn sich durch die chemische Action ein Häutchen von Sulphuret gebildet hat, hört der Strom auf, wiewohl die Kette ein guter Leiter ist (1885), und nun muß angenommen werden, daß die Lösung ihre erste Relation zu den Metallen und zu dem Schwefelblei wieder erlangt, und einen Gleichgewichtszustand der Contacte in der Kette hervorbringt.

1873) So muß auch bei dieser Schwefellösung und bei Kalilösung zufolge der Theorie angenommen werden, daß Verdünnung *keine* Veränderung in dem Charakter der Contactkraft hervorbringe; dagegen bei der Salpetersäure eine starke Veränderung dieser Art (1977). Von den Säuren und Alkalien (wie Aetzkali), in Fällen, wo sie, wie mit Zink und Platin, Ströme hervorbringen, muß angenommen werden, daß sie ein Uebergewicht der Kraft nach gleicher Seite hervorbringen, obwohl man von diesen Körpern, wegen ihrer so verschiedenen Natur, erwarten sollte, sie gäben entgegengesetzte Ströme.

1874) Für jeden besonderen Fall eines Stromes sind die Anwälte der Contacttheorie genöthigt, Kräfte von entsprechender Stärke mit den erhaltenen Resultaten an den Contactpunkten anzunehmen, und die Theorie dar-

nach zu modeln (1956. 1992. 2006. 2014. 2063), da sie keine allgemeine Beziehung für die angewandten Säuren oder Alkalien oder andere elektrolytischen Lösungen besitzt. Das Resultat läuft demnach darauf hinaus: die Theorie kann in Betreff der Resultate nichts voraussagen; sie wird von keinem Fall eines ohne chemische Action erzeugten Stroms unterstützt, und bei denen mit chemischer Action schmiegt sie sich den Thatsachen an, genau entsprechend den Variationen, welche die rein chemische Kraft erfahrungsmäßig nachweist.

1875) Wie einfach dagegen werden die zahlreichen experimentellen Resultate von der chemischen Theorie aufgefaßt, umschlossen, combinirt und selbst vorausgesagt! Wo ein Strom ist, ist auch chemische Action; wenn diese aufhört, verschwindet auch jener (1882. 1885. 1894); die Action findet nach Umständen entweder an der Anode oder der Kathode statt (2039. 2041); und die Richtung des Stromes ist unveränderlich verknüpft mit der Richtung, in welcher die thätigen chemischen Kräfte die Anionen und Kationen zwingen umherzukreisen (962. 2052).

1876) Zieht man nun neben diesen Umständen noch in Betracht, daß die vielen Ketten ohne chemische Action (1825 etc.) keinen Strom erzeugen, daß die mit chemischer Action fast immer einen Strom hervorbringen; daß es hunderte giebt, in welchen die chemische Action ohne Contact einen Strom hervorbringt (2017 etc.); daß eben so viele mit Contact aber ohne chemische Action als unwirksam bekannt sind (1867); — wie kann man da dem Schlusse widerstehen, daß die Thätigkeit (*powers*) der Volta'schen Batterie in der Ausübung chemischer Kraft (*force*) begründet sey?

III. Wirksame Ketten mit Schwefelkaliumlösung.

1877) Im J. 1812 zeigte Davy durch einen Versuch, daß von zwei verschiedenen Metallen, Kupfer und Eisen, das mit der stärksten Anziehung für Sauerstoff begabte positiv in oxydirenden Lösungen sey, das mit der stärksten Anziehung für Schwefel positiv in geschwefelten Lösungen ¹). Im Jahr 1827 beschrieb De la Rive mehre solcher, durch den Gebrauch verschiedener Lösungen bewirkter Umkehrungen des Zustandes zweier Metalle, und schloß aus ihnen, daß der bloße Contact nicht die Ursache ihrer respectiven Zustände seyn könne, sondern daß die chemische Action der Flüssigkeit diese hervorrufe ²).

1878) In einem früheren Aufsatz führte ich Sir Humphry Davy's Versuche an (943), und gab sein Resultat als einen Beweis, daß der Contact des Eisens und Kupfers nicht den Strom erzeugt haben könne; weil, wenn statt der geschwefelten Lösung eine verdünnte Säure angewandt werde, der Strom die umgekehrte Richtung habe und doch der Contact derselbe bleibe. Marianini fügt hinzu ³), daß Kupfer denselben Effect hervorbringe mit Zinn, Blei und selbst mit Zink, daß auch Silber eben so wirke als Kupfer. Beim Kupfer erklärt er die Sache durch die Beziehung des Eisens zu dem auf dem Kupfer gebildeten Körper, der nach Volta positiv ist gegen das erstere ⁴). Nach seinem eigenen Versuch war diese Substanz in derselben Lösung negativ gegen Eisen ⁵).

1879) Ich beabsichtige jetzt die Klasse von Fällen, wo eine Schwefelkaliumlösung die Flüssigkeit in der Kette ist, wieder aufzunehmen; denn ich glaube, sie geben die

1) *Elements of chemical philosophy* p. 148.

2) *Ann. de chimie*, 1828, XXXVII p. 231 — 237; XXXIX p. 299.

3) *Memoria della Società Italiana in Modena*, 1837, XXI p. 224.

4) *Ibid.* p. 219.

5) *Ibid.* p. 224.

stärksten Beweise, daß der Strom in der Volta'schen Batterie nicht durch Contact erzeugt werden kann, sondern gänzlich von chemischer Action herrührt.

1880) Schwefelkaliumlösung (1812) ist ein höchst vortrefflicher Leiter der Elektrizität (1814). Als sie zwischen Platin-Elektroden der zersetzenden Kraft einer kleinen Volta'schen Batterie unterworfen ward, gab sie an der Anode mit Leichtigkeit Schwefel und an der Kathode ein wenig Gas, das vermuthlich Wasserstoffgas war. Wenn sie mit Platinflächen zu einer Ritter'schen Ladungssäule angeordnet, und nur auf einige Secunden ein schwacher primärer Strom durchgeleitet wurde, lieferte diese secundäre Batterie einen Gegenstrom, so daß sie, in Uebereinstimmung mit der elektrolytischen Leitung (923. 1343) wahrscheinlich nicht ohne Zersetzung leitet, oder, ihre elektrolytische Intensität (966. 983), wenn sie überhaupt eine hat, sehr schwach seyn muß. Ihre erregende Wirkung (mit der chemischen Theorie gesprochen) besteht darin, daß sie entweder an solche Metalle oder andere Körper, auf die sie einwirken kann, ein Anion (Schwefel) abgibt, oder in einigen Fällen, wie bei den Hyperoxyden von Blei und Mangan, beim Eisenoxydul (2046) dem berührenden Körper ein Anion entzieht, demgemäß der erzeugte Strom die eine oder die andere Richtung hat. Ihre chemischen Verwandtschaften sind so groß, daß in vielen Fällen ihr Anion zu demjenigen der beiden Metalle geht, welches, bei Anwendung der gewöhnlich erregenden Elektrolyten unangetastet bleibt. So wird dann eine schöne Umkehrung der Beziehung zu den Metallen erhalten; wenn z. B. Kupfer und Nickel gebraucht werden, geht das Anion zum Kupfer; bei Anwendung der gewöhnlichen elektrolytischen Flüssigkeiten geht dagegen das Anion zu dem Nickel. Vermöge ihrer vortrefflichen Leitungsfähigkeit sind die Ströme sehr stark; und, wie man sich erinnern muß, hängt die Stärke der erfolgenden Ströme,

wie sie von dem Galvanometer angezeigt wird, zugleich ab von der Energie (nicht von der bloßen Quantität) der in's Spiel gesetzten erregenden Action und der Leitungsfähigkeit der Kette, welche der Strom zu durchlaufen hat. Für die gegenwärtige Untersuchung wird der Werth dieses erregenden Elektrolyts durch den Umstand erhöht, daß er durch seine Wirkung auf die Metalle Verbindungen bildet, von denen einige unlöslich, andere löslich sind, und daß von den unlöslichen einige vortrefflich leiten, andere durchaus gar nicht.

1881) Die zu beschreibenden Versuche wurden im Allgemeinen folgendermaßen angestellt. Drähte von Platin, Gold, Palladium, Eisen, Blei, Zinn und anderen dehnbaren Metallen, etwa 0,05 Zoll dick und 6 Zoll lang, wurden zubereitet. Zwei derselben wurden mit den Enden der Galvanometerdrähte verknüpft und dann in demselben Augenblick in die Schwefelkaliumlösung getaucht, darin unbewegt gehalten (1919), und nun die Wirkungen beobachtet. Jedesmal wurden die Drähte mit frischem feinem Sandpapier und einem sauberen Tuch gereinigt, zuweilen auch mit einem Glasstab gerieben, um ihnen eine glatte Oberfläche zu geben. Auch wurde vorsichtig jeder Temperaturunterschied an den Verbindungsstellen der Drähte mit den Galvanometerdrähten vermieden.

1882) *Zinn und Platin.* — Wenn Zinn mit Platin, Gold, oder, ich kann wohl sagen, mit irgend einem anderen, in der Schwefelkaliumlösung unthätigen Metall verknüpft ward, entstand ein starker Strom, wobei das Zinn durch die Lösung hin positiv gegen Platin war, oder, mit anderen Worten, der Strom vom Zinn durch die Lösung zum Platin ging. In sehr kurzer Zeit nahm dieser Strom stark ab, und innerhalb zehn Minuten kam die Nadel fast auf Null. Beim Versuche den Thermostrom von Antimon-Wismuth (1825) durch die Kette zu leiten, fand sich, daß derselbe nicht durchgehen konnte,
in-

indem die Kette ihr Leitungsvermögen verloren hatte. Diefs war die Folge davon, dafs das Zinn sich mit einem Ueberzuge seines unlöslichen nicht leitenden Sulfurets bekleidet hatte; das Nichtleitungsvermögen dieses Körpers geht nicht blofs aus diesem, sondern auch aus dem früheren Versuch hervor (1821).

1883) Marianini hält es für möglich, dafs (wenigstens beim Kupfer (1878), und, wie ich glaube, in allen ähnlichen Fällen, denn sicherlich werden sie unter Einem Gesetze stehen), der Strom aus der Contactkraft des gebildeten Sulphurets entspringe. Allein diese Auslegung ist hier gänzlich ausgeschlossen, denn wie kann ein *nichtleitender* Körper einen Strom erzeugen, sey es durch Contact oder sonst wie? Niemals hat man einen solchen Fall nachgewiesen, noch liegt es in der Natur der Dinge. Es kann also nicht der Contact des Sulfurets seyn, was hier den Strom hervorruft; und wenn in diesem Falle nicht, warum in irgend einem? denn hier geschieht nichts, was nicht in jedem anderen Fall eines durch denselben erregenden Elektrolyt erzeugten Stromes geschieht.

1884) Welch schönen Beweis giebt andererseits das Resultat für die Bestätigung der chemischen Theorie! Zinn kann aus dem Elektrolyte Schwefel zur Bildung eines Sulphuretes aufnehmen, und während es diefs thut und im Verhältnifs dazu, erregt es einen Strom; allein wenn das gebildete Sulphuret durch Bekleidung des Metalls die Flüssigkeit ausschliesst und die fernere chemische Wirkung verhindert, hört auch der Strom auf. Es ist für diesen Zweck *nicht nöthig*, dafs es ein Nichtleiter sey; denn leitende Sulphurete verrichten denselben Dienst (1885. 1894) und bringen ungefähr dasselbe Resultat zuwege. Was kann nun klarer seyn, als dafs *während der Bildung* des Sulphurets ein Strom erregt wird, und dafs nach seiner Bildung der blofse Contact nichts zu dieser Wirkung vermag!

1885) *Blei*. — Diefs Metall giebt ein schönes Resultat in der Schwefelkaliumlösung. Als Blei mit Platin angewandt ward, war das erstere anfangs stark positiv; allein in wenigen Secunden nahm der Strom ab, und nach zwei Minuten stand die Galvanometernadel auf Null. Dennoch leitete die Kette einen schwachen Thermostrom außerordentlich gut; das Leitungsvermögen war also nicht verschwunden, wie beim Zinn, denn der Ueberzug von Schwefelblei ist ein Leiter (1820); detsungeachtet hemmt er die fernere chemische Wirkung, und damit hört auch der Strom auf.

1886) Blei und Gold bewirken dasselbe, auch Blei und Palladium; eben so Blei und Eisen, nur dafs die Umstände in Bezug auf die Neigung des letzteren Metalls, einen Strom aus dem Elektrolyt zu erzeugen, zu beachten und zu verhindern sind (1826. 2049). Blei und Nickel verhalten sich eben so. In allen diesen Fällen zeigte sich das Blei, nachdem es herausgenommen und abgewaschen worden, schön bekleidet mit einem glänzenden Häutchen von Schwefelblei.

1887) Beim Blei haben wir also ein *leitendes* Sulphuret, und doch ist hiebei, eben so wie beim *nichtleitenden* Schwefelzinn (1882), keine Anzeige, dafs der Contact einen Strom hervorrufen könne. Durch diesen *leitenden* Körper wird keine neue oder hinzutretende Action hervorgebracht; bei dem früheren nichtleitenden Product war kein Mangel an Action; beide sind in ihren Resultaten gleich, in der That wesentlich gleich hinsichtlich dessen, wovon wirklich ein Strom abhängt, nämlich hinsichtlich einer thätigen chemischen Kraft. Ein Stück Blei, *für sich* in die Schwefelkaliumlösung gebracht, bekleidet sich mit Schwefelblei, und dies beweist, dafs, selbst wenn kein Strom gebildet werden kann, eine (chemische) Kraft vorhanden ist, eine unter solchen Umständen thätige; und solch eine Kraft kann einen Strom von chemischer Kraft erzeugen, wenn der Vorrichtung die

Form eines geschlossenen Kreises gegeben ist. Die Kraft an dem Erregungsort zeigt sich sowohl durch Bildung von Schwefelblei als durch die Erzeugung eines Stroms. Im Verhältniß als die Bildung des einen abnimmt, wird auch die Erzeugung des anderen geschwächt, obwohl alle erzeugten Körper Leiter sind und der Contact verbleibt, um jede Wirkung auszuüben, deren er fähig ist.

1888) Vielleicht könnte man sagen, der Strom entstehe aus dem zu Anfange des Versuchs stattfindenden Contact zwischen der Schwefelkaliumlösung und dem Blei (oder Zinn), und die Wirkung höre auf, weil ein neuer Körper, Schwefelblei, in die Kette eingeführt sey und sich alsdann die verschiedenen Contacte in ihrer Kraft aufwiegen. Diefs würde auf die frühere, schon widersprochene Annahme (1861. 1865. 1872) zurückkommen, daß die Lösung den Metallen und ähnlichen Körpern beizuzählen sey, und so für *einige* dieser Körper, wie in diesem Fall für das gebildete Schwefelblei, eine Aufwucht der Contacteffecte entstehe, für *andere*, wie für das Blei selbst aber nicht, obwohl das Blei wie sein Sulfuret in eine Kategorie mit den Metallen (1809. 1870) gehöre.

1889) Die hohe Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme, der Mangel aller experimentellen Beweise zur Stütze derselben, ist schon nachgewiesen worden; allein hier erheben sich noch einige Gründe gegen sie. Die Sachen werden vielleicht deutlicher durch ein Paar Figuren, in welchen die vorausgesetzten Contactkräfte, ohne Verletzung der Schlußfolgen, als vorhanden angenommen werden können. Es möge Fig. 6 Taf. III die elektromotorischen Kräfte einer Kette von Platin, Eisen und Schwefelkaliumlösung, oder von Platin, Nickel und derselben Lösung vorstellen, Fälle, in welchen die Kräfte, zufolge der Contacttheorie, aufgewogen sind (1860). Dann sey Fig. 7 die Kette aus Platin, Blei und Schwefelkaliumlösung, welche einen Strom erzeugt, und, wie ich annehmen will, von der Kraft $\equiv 11 \rightarrow$. Diese Kette

kommt in wenigen Minuten zur Ruhe, d. h. der Strom hört auf, und Fig. 6 stelle, nach der Contacttheorie, diesen neuen Fall vor. Ist es nun wohl wahrscheinlich, daß durch die Dazwischenkunft des Schwefelbleis an der Berührstelle *c*, Fig. 7, und durch die Bildung von zwei Contacten *d* und *e*, Fig. 8, eine so ungeheure Aenderung in der Contactkraft als von 10 zu 21 hervorgebracht werden sollte? Die Einschaltung desselben Sulfurets bei *a* oder bei *b* (1834. 1840) vermag nichts der Art, denn die Summe der Kräfte der beiden neuen Contacte ist in diesem Falle genau gleich der Contactkraft, die sie ersetzen, wie daraus hervorgeht, daß eine solche Einschaltung nichts in den Wirkungen der Kette ändert (1867. 1840). Wenn daher die Einschaltung dieses Körpers bei *a* zwischen *Blei* und Platin, oder bei *b* zwischen *Schwefelkalium* und Platin (Fig. 7), keine Veränderung bewirkt: ist es denn wohl wahrscheinlich, daß seine Einschaltung zwischen Blei und Schwefelkalium bei *c* einen Unterschied vom doppelten Betrage der früheren Kraft oder überhaupt irgend einen Unterschied hervorbringen kann?

1890) Dem Schwefelblei vermöge seiner beiden Berührstellen eine solche Aenderung in der Summe der Kräfte beizulegen, heißt, glaube ich, so viel als sagen, daß es den schon für gewisse Flüssigkeiten vorausgesetzten Charakter besitze, nämlich in Ketten von guten Leitern zuweilen ein Gleichgewicht von Kräften hervorzu bringen, zuweilen aber nicht.

1891) Selbst die Metalle müssen sich in diesen Zwangszustand fügen; denn der Effect an einer Berührstelle muß, wenn überhaupt eine Action daselbst stattfindet, das Resultat der vereinten und wechselseitigen Actionen der in Contact stehenden Körper seyn. Wenn daher in der Kette Fig. 7 die Contactkräfte nicht aufgewogen werden, so geschieht es, wegen des Mangels der

vereinten Wirkung des Bleis und der Lösung bei c ¹⁾). Wenn das Metall und die Flüssigkeit mit dem ihnen eigenen Charakter wirkten, wie es Eisen oder Nickel statt des Bleis thun würden, so würde die Kraft daselbst $\leftarrow 21$, wogegen sie geringer ist oder zufolge der angenommenen Zahlen nur $\leftarrow 10$. Da nun kein Grund vorhanden ist, warum das Blei das Uebergewicht über die Lösung haben sollte, weil das letztere, so gut als das erstere, wenn es unter guten Leitern in seiner gehörigen Lage ist, einen Gleichgewichtszustand geben kann; — wie kann dieß geschehen; es sey denn, das Blei besitze die seltsame Eigenschaft, bisweilen ein Gleichgewicht der Contacte zu geben und bisweilen nicht.

1892. Wenn dieß für Blei richtig ist, so muß es auch richtig seyn für alle Metalle, welche mit diesem geschwefelten Elektrolyt stromzeugende Ketten geben; und dieß würde einschließen: Wismuth, Kupfer, Antimon, Silber, Kadmium, Zink, Zinn etc. Bei anderen elektrolytischen Flüssigkeiten würden auch Eisen und Nickel eingeschlossen seyn, selbst Gold, Platin, Palladium, kurz alle Körper, die in irgend einer Weise thätige Volta'sche Ketten zu liefern im Stande sind. Ist es nun wohl möglich, daß dieß richtig sey, und daß man dennoch von dieser ausgedehnten Klasse von Körpern nicht eine einzige Combination hat darstellen können, die einen Strom ohne chemische Action zu geben vermag (1867)?

1893) Ich will mich fernerer Argumente enthalten, halte mich aber verpflichtet, einen Theil von der Masse der Thatsachen beizubringen, die mir alle dasselbe zu beweisen scheinen.

1) Meine Zahlen sind bloß angenommen, und wenn man andere wählt, mögen die Schlüsse auf den Contact b oder selbst auf den Contact a übergehen, doch das Endergebniß würde in beiden Fällen dasselbe seyn.

1894) *Wismuth*. — Verbunden mit Platin, Gold oder Palladium in Schwefelkaliumlösung, giebt dieses Metall wirksame Ketten, in denen es positiv ist. Noch vor einer halben Stunde hört der Strom auf; allein die Kette ist noch ein vortrefflicher Leiter von Thermostromen. Mit Eisen oder Nickel giebt Wismuth dasselbe Endresultat, doch mit dem früheren Vorbehalt (1826). Auch mit Blei giebt es eine wirksame Kette, in der anfangs das Wismuth positiv ist; nach einer oder zwei Minuten hört der Strom auf; allein die Kette leitet dennoch den Thermostrom gut.

1895) So wird demnach während der Bildung des Schwefelwismuths ein Strom erzeugt; wenn dieser Vorgang aufhört, hört auch der Strom auf, obwohl der Contact fort dauert und das Sulfuret ein guter Leiter ist. In dem Fall mit Wismuth und Blei geschieht die chemische Action an beiden Seiten; allein sie ist am Wismuth am stärksten, und demgemäß wird der Strom bedingt. Selbst in diesem Fall hat das Aufhören der chemischen Action das Verschwinden des Stroms zur Folge.

1896) In diesen Versuchen mit *Blei* und *Wismuth* habe ich deren Combinationen mit Platin, Gold, Palladium, Eisen und Nickel angeführt, weil ich glaube, erstlich, das alle Resultate die Abhängigkeit des Stroms von der chemischen Action erweisen, dann, das der Ruhezustand der resultirenden oder endlich eintretenden Ketten zeigt, das der Contact dieser Metalle in ihren respectiven Paaren *ohne Kraft* ist (1829), woraus dann wieder, was ich wohl nicht weiter zu beweisen brauche, die Wirkungslosigkeit aller der Contacte folgt, die durch Einschaltung anderer leitender Körper zwischen dieselben gebildet werden können (1833).

1897) *Kupfer*. — Verknüpft in Schwefelkaliumlösung mit Platin, Gold, Eisen oder irgend einem darin unthätigen Metall, giebt das Kupfer eine wirksame Kette, in welcher es gegen das andere Metall positiv ist. Die

Wirkung, obwohl abnehmend, kommt doch nicht ganz auf Null, und zwar aus einfachen Gründen; das gebildete Schwefelkupfer ist nämlich nicht compact, sondern porös, und haftet nicht am Kupfer, sondern fällt in Schuppen ab. Daraus entsteht eine beständige Erneuerung der chemischen Action zwischen dem Metall und dem Elektrolyt, und eine Fortdauer des Stroms. Wenn man nach einer Weile die Kupferplatte herausnimmt, abwäscht und trocknet, kann man einen Theil des Sulfurets in Schuppen abwischen und das Uebrige leicht mit dem Nagel absondern. Läßt man nun eine Kupferplatte in der Schwefelkaliumlösung stehen, so *dauert* die chemische Action *fort*, und die Schicht des Schwefelkupfers wird immer dicker und dicker.

1898) Wenn, wie Marianini gezeigt hat ¹⁾, eine Kupferplatte, welche in Schwefelkaliumlösung getaucht worden, herausgenommen wird, ehe der Ueberzug so dick ist, daß er vom Metall abblättert, wenn man sie alsdann abwäscht, trocknet, und, verknüpft mit Platin oder Eisen, wieder in die Lösung stellt, so ist es anfangs neutral, oder auch, wie es oft geschieht, negativ (1827. 1838) gegen das andere Metall; ein Resultat, ganz im Widerspruch mit der Idee, daß das bloße Daseyn des Sulfurets auf dem Metall den früheren kraftvollen Strom und den positiven Zustand des Kupfers erzeugt habe (1897. 1878). Ein fernerer Beweis, daß es nicht das bloße *Daseyn*, sondern die *Bildung* des Sulfuretes ist, was den Strom erzeugt, liegt darin, daß wenn man die Platte so lange in der Lösung läßt, daß diese den Ueberzug durchdringen und auf das darunter befindliche Metall einwirken kann, alsdann die Platte thätig wird und ein Strom entsteht.

1899) Ich bereitete Schwefelkupfer, indem ich einen dicken Kupferdraht in einer Florentiner Flasche oder in einem Tiegel in einem Ueberschuß von Schwefeldampf

1) *Memorie della Società Italiana in Modena* 1837, XXI p. 224.

erhitzte. Das so erhaltene Schwefelmetall ist ein guter Leiter und von vortrefflicher Form für diese Versuche; allein es ist nicht ohne Wirkung auf die Schwefelkaliumlösung, aus welcher es mehr Schwefel aufzunehmen vermag, und die Folge davon ist, daß es in einer solchen Lösung positiv ist gegen Platin oder Eisen. Wenn man ein solches Schwefelkupfer lange in der Lösung läßt, dann abwäscht und trocknet, so kommt es auf den Endzustand der Schwefelung entweder theilweise oder insgesamt; und dann ist es so unthätig, als zuvor das auf dem Kupfer gebildete Sulfuret (1898), d. h. wenn seine chemische Action erschöpft ist, hört es auf einen Strom zu erzeugen.

1900) *Natürliches graues Schwefelkupfer* verhält sich eben so gegen den Elektrolyt; es nimmt Schwefel von ihm auf und steigt auf eine höhere Schwefelungsstufe; und da es auch ein Leiter ist (1820), so erzeugt es einen Strom, dabei so lange positiv bleibend, als die Wirkung fortfährt.

1901) Wenn aber das Kupfer *vollständig geschwefelt* ist, hören alle diese Wirkungen auf, obwohl das Sulfuret ein Leiter ist, die Contacte verbleiben, und die Kette einen schwachen Thermostrom mit Leichtigkeit leitet. Diefs zeigt sich nicht nur durch die schon erwähnten Rubezustände (1898), sondern auch durch die ausnehmende Unthätigkeit, welche, wie vorhin (1840) bemerkt, Platin und *dichter gelber Kupferkies* bei Verbindung in diesem Elektrolyte zeigen.

1902) *Antimon*. — Für sich in eine Schwefelkaliumlösung gebracht, wird es angegriffen und ein Schwefelantimon gebildet, welches nicht fest am Metall sitzt, sondern sich abwischen läßt. Wenn daher aus Antimon, Platin und Schwefelkaliumlösung eine Kette gebildet wird, so entsteht ein starker Strom, wobei das Antimon positiv ist. Hier haben wir eine andere schöne Abänderung der Umstände, unter denen die chemische

Theorie die Erscheinungen so leicht erklären kann, die Contacttheorie aber nicht. Das hiebei gebildete Sulfuret ist, im starren Zustande (402), ein Nichtleiter; kein Contact dieses Sulfurets kann daher den Strom erregen; in dieser Hinsicht verhält es sich wie Schwefelzinn (1882). Allein dieser Umstand hindert nicht das Auftreten eines chemischen Stroms; denn da das Sulfuret keine zusammenhängende, sondern eine poröse Kruste bildet, so hat der Elektrolyt Zutritt zu dem Metall, und die Wirkung geht vor sich.

1903) *Silber*. — Verbunden mit Platin, Eisen oder anderen in diesem Elektrolyt unthätigen Metallen ist das Silber stark positiv, und giebt einen kräftigen, andauernden Strom. Eine durch bloße Wirkung der Lösung mit Sulfuret überzogene Silberplatte zeigt demgemäß bei Untersuchung, daß die Kruste spröde und zerborsten ist, und sich freiwillig von dem Metall ablöst. In dieser Beziehung sind also Silber und Kupfer einander gleich, und folglich ist in beiden Fällen die Wirkung andauernd; allein darin sind sie verschieden, daß das Schwefelsilber ein Nichtleiter ist für diese schwachen Ströme (434), und in dieser Beziehung verhält sich das Silber wie das Antimon (1902).

1904) *Kadmium*. — Kadmium giebt mit Platin, Gold, Eisen u. s. w. in Schwefelkaliumlösung einen starken Strom, wobei es positiv ist. Bei verschiedenen Gelegenheiten hielt dieser Strom zwei oder drei Stunden und länger an, und wenn dann das Kadmium herausgenommen, abgewaschen und abgewischt wurde, zeigte das gebrauchte Handtuch, daß das Sulfuret leicht in Schuppen abliefs.

1905) Zuweilen hörte der Strom bald auf, und dann ergab sich, daß die Kette den Thermostrom nicht leitete (1813). In diesen Fällen zeigte die Untersuchung des Kadmiams, daß dies Sulfuret sehr fest safs; besonders war dies der Fall, wenn das Kadmium vor dem Ver-

such, nachdem es gereinigt worden, mit einem Glasstab geglättet war (1881). Hieraus erbellt, dafs das Sulfuret dieses Metalls ein Nichtleiter ist, und dafs der Contact desselben den Strom nicht in der von Marianini vorausgesetzten Weise erzeugt haben konnte (1883). Alle diese Resultate sind in voller Harmonie mit der chemischen Theorie und widersprechen der Contacttheorie.

1906) *Zink*. — Mit Platin, Gold, Eisen u. s. w. in Schwefelkalium giebt das Zink einen sehr kräftigen Strom, bei welchem es positiv gegen das andere Metall ist. Der Strom ist andauernd. Hier haben wir eine andere schöne Abänderung der Umstände des allgemeinen Experiments. Schwefelzink ist ein Nichtleiter (1821), wie die Sulfurete von Zinn, Kadmium und Antimon; allein es ist löslich in der Lösung des Schwefelkaliums, eine Eigenschaft, die sich leicht ermitteln läfst, wenn man einen Tropfen einer Zinklösung in die elektrolytische Lösung tröpfelt und anfangs unrührt; es wird dadurch Schwefelzink in Fülle gebildet, welches aber, wenn man das Ganze wohl durchrührt, wieder verschwindet. Diese Löslichkeit hat zur Folge, dafs das Zink, nach Herausnahme aus der Lösung, sich ganz frei von einer Bekleidung mit Schwefelzink erweist. Hier haben wir also nach der chemischen Theorie einen sehr hinreichenden Grund, warum die Wirkung vor sich geht. Allein wie kann die Contacttheorie den Strom auf einen Contact des Sulfurets zurückführen, wenn dieses erstlich ein Nichtleiter ist, und zweitens im Moment seiner Bildung von der Lösung gelöst und fortgeführt wird?

1907) Alle Erscheinungen bei diesem bewundernswürdigen Elektrolyt (1880), sie mögen nun einen in ihm activen (1879) oder passiven (1825 etc.) Körper angehören, bestätigen also die chemische Theorie und widersprechen der Contacttheorie. Mit Zinn und Kadmium giebt dieser Elektrolyt einen undurchdringlichen nichtleitenden Körper, mit Blei und Wismuth einen un-

durchdringlichen leitenden, mit Antimon und Silber einen durchdringlichen nichtleitenden, mit Kupfer einen durchdringlichen leitenden, und mit Zink einen löslichen nichtleitenden Körper. Die chemische Action und der daraus entspringende Strom sind vollkommen allen diesen Variationen gemäß. Allein wollte man versuchen, sie nach der Contacttheorie zu erklären — und so weit ich einsehe, könnte dies nur geschehen, wenn man die Theorie noch mehr wände und drehte als zuvor (1861. 1865. 1872. 1874. 1889), wären specielle Voraussetzungen nöthig, und jede Erscheinung würde unter ihr ein besonderer Fall.

1908. *Lösung von Einfach-Schwefelkalium oder doppelt schwefelwasserstoffsaurem Kali.* — In einigen wenigen Fällen brauchte ich diese Flüssigkeit als Electrolyt. Die Resultate stimmen im Allgemeinen mit dem schon gegebenen; allein ich hielt es nicht für nöthig, sie ausführlich zu verfolgen. Die Lösung war dargestellt, indem ich Schwefelwasserstoffgas 24 Stunden lang durch eine Lösung von ätzendem Kali leitete.

1909) Eisen und Platin bildeten mit dieser Lösung eine Kette, in welcher das Eisen anfangs neutral war, dann allmählig neutral wurde und zuletzt den positiven Zustand erlangte. Die Lösung wirkte anfangs, wie die des gelben Sulfurets, reducirend auf das bekleidende Oxyd (2049), und dann, wie es schien, direct auf das Eisen, indem es das gebildete Sulfuret auflöste. Nickel war von Anfang an positiv gegen Platin, und blieb es auch, doch nur einen schwachen Strom gebend. Wenn der Metallcontact bei x , Fig. 4 Taf. III (1831), durch eine chemische Action ersetzt ward, ging ein kräftiger Strom durch. Kupfer war stark positiv gegen Eisen und Nickel, wie auch gegen Platin, Gold und andere Metalle, die nicht von der Lösung angegriffen werden. Silber war positiv gegen Eisen, Nickel und selbst Blei, so wie auch gegen Platin, Gold u. s. w. Blei war positiv gegen

Platin, dann sank der Strom, hörte aber nicht auf. Wis-
muth war anfangs auch positiv, allein nach einer Weile
hörte der Strom fast ganz auf, wie beim gelben Schwefel-
kalium (1894).

1910) Natürliches graues wie künstliches Schwefel-
kupfer (1899) war positiv gegen Platin und die unthä-
tigen Metalle; allein gelber Kupferkies, gelber Eisenkies
und Bleiglanz waren mit diesen Metallen eben so wir-
kungslos in dieser Flüssigkeit als sie es früher in der
Lösung des gelben oder Doppelt-Schwefelkalium gewe-
sen waren. Diese Lösung hat, wie sich aus ihrer Zu-
sammensetzung erwarten läßt, einen mehr alkalischen
Charakter als die des gelben Schwefelkaliums.

1911) Bevor ich diesen Abschnitt von den geschwe-
felten Lösungen als erregende Elektrolyte schliesse, will
ich noch der schönen und mannigfaltigen Erscheinungen
erwähnen, die sich einstellen, wenn Kupfer und Silber,
oder zwei Stücke, entweder von Silber oder von Kupfer
mit der gelben Lösung eine Kette bilden. Sind die Metalle
Kupfer und Silber, so ist das Kupfer anfangs positiv und
das Silber bleibt unangelaufen; in kurzer Zeit hört aber
diese Wirkung auf und das Silber wird positiv; zur sel-
ben Zeit beginnt es sich mit Schwefel zu verbinden und
deshalb mit Schwefelblei zu überziehen; nach einiger
Zeit wird das Kupfer wieder positiv, und so schlägt
mehrmals die Wirkung von einer Seite zur andern um,
und damit wird dann auch der Strom, je nach den Um-
ständen, günstiger an der einen als an der anderen Seite.

1912) Wie läßt sich aber glauben, daß der zuerst
entstandene Strom irgendwie von dem Contact des ge-
bildeten Schwefelkupfers herrühre, da die Gegenwart die-
ses zuletzt der Grund wird, warum der anfängliche Strom
abnimmt, und das Silber, welches anfangs schwächer in
erregender Kraft ist und noch von keinem Sulfuret be-
kleidet wird, in einiger Zeit das Uebergewicht erlangt,
und einen Strom erzeugt, der den am Kupfer erregten

Überwältigt (1911)? Wer anders kann diese Veränderungen erklären als chemische Action, welche, wie mir scheint und so weit wir gekommen sind, *alle* Effecte, wie verschiedenartig sie auch nach ihrer Wirkungsweise und nach den Umständen seyn mögen, mit der größten Einfachheit erklärt.

III. *Ueber die Beständigkeit der Wärme-Absorption des Kienrusses und der Metalle, und über das Daseyn eines Diffusionsvermögens, welches durch seine Veränderungen den Werth des Absorptionsvermögens bei den übrigen Körpern verändert; von Hrn. M. Melloni.*

(Schluss von S. 443.)

Diese Beständigkeit des Absorptionsvermögens macht den Kienruss ganz eben so schätzbar für das Studium der strahlenden Wärme wie das Steinsalz; sie stellt ihn, in wissenschaftlicher Wichtigkeit, sogar darüber. In der

*Anmerkung zum Schluss von S. 443; — Es folgt daraus, dass die beiden geschwärzten Seiten einer Thermosäule, wenn sie gleichzeitig gleichen Mengen strahlender Wärme ausgesetzt werden, einen gleichen Eindruck erfahren, von welcher Natur die eine jede Strahlung zusammensetzenden Wärme-Elemente auch seyn mögen. Dasselbe gilt von den geschwärzten Behältern des Luftthermoskops, denn der Versuch hat bewiesen, dass diese beiden Instrumente, auf gleiche Dimensionen reducirt, einander ersetzen, ohne die scheinbaren Anzeigen des Wärmegleichgewichts zu stören (*Mémoires de l'acad. des Scienc. T. XIV p. 450 u. ff. — Bd. XXXVIII S. 17*). Wenn man demnach ein Thermoskop oder eine Thermosäule mit Multiplikator zwischen irgend zwei Strahlungen stellt, so dass der Zeiger des Instruments auf Null steht, so hat man die Gewissheit, dass die beiden einfallenden Wärmemengen gleich sind.*

Betreffend die Frage von der Proportionalität der mit dem ei-