

**XI. Siebzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektrizität;  
von Michael Faraday.**

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus dem *Phil. Transact. f. 1840 pt. I*).

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

(Fortsetzung der 16. Reihe. Siehe Ann. Bd. LII S. 149 und 547.)

**IV. Einfluss der Temperatur auf die erregende chemische Kraft.**

1913) In der Ansicht, dass chemische Kraft das Ursächliche des elektrischen Stromes in der Volta'schen Kette sey, ist es wichtig, dass wir durch gewöhnliche chemische Mittel im Stande sind, innerhalb gewisser Grenzen, eine Abänderung jener Kraft zu bewirken, ohne in dem Contact der Metalle oder selbst in anderen Contacts in der Kette eine Störung herbeizuführen. Solche Abänderungen müssen entsprechende Volta'sche Effecte erzeugen, und es schien mir nicht unmöglich, dass dergleichen Unterschiede allein wirksam genug gemacht werden könnten, um Ströme ohne allen Metallcontact hervorzubringen.

1914) De la Rive hat gezeigt, dass die Verstärkung der Wirkung eines Metallpaars, bei Eintauchung in eine heisse statt in kalte Flüssigkeit, zum grossen Theil von der Erhöhung der chemischen Verwandtschaft zu dem angegriffenen Metall abhängt <sup>1</sup>). Mein Zweck war, dies

1) *Annales de chimie*, 1828, XXXVII p. 242 (Annalen, Bd. XV S. 127. P.)

Argument zu verstärken, indem ich nur *ein* Metall und *eine* Flüssigkeit anwandte, so daß an beiden Contacten dieselbe Flüssigkeit war, die chemische Kraft aber an *einem* der Contacte durch Wirkung der Wärme erhöht wurde. Wenn ein solcher Unterschied einen Strom erregte in Ketten, welche für sich keinen Thermostrom geben, oder den eines Antimon-Wismuth-Elements nicht leiten, so schien es wahrscheinlich, daß der Effect als das Resultat einer rein chemischen Kraft angesehen werden könnte, da der Contact hier nichts vermag.

1915) Der angewandte Apparat war ein Glasrohr (Taf. III Bd. LII Fig. 9), etwa fünf Zoll lang und 0,4 Zoll im Lichten weit, gekrümmt, und gehalten von einem Retortenhalter. In dasselbe wurde die Flüssigkeit gebracht, und die Portion in dem oberen Theil des einen Schenkels liefs sich dann leicht erhitzen und heifs erhalten, während die andere kalt war. Bei den Versuchen will ich *A* die linke und *B* die rechte Seite nennen, und diese Benennung unverändert beibehalten. *C* und *D* sind die zu vergleichenden Drähte (1881); sie wurden durch Vermittlung eines Galvanometers zur Kette geschlossen, und oft wurde ein Seebeck'sches Antimon-Wismuth-Element eingeschlossen; beide bewirkten natürlich keine Störung, so lange die Temperatur an den verschiedenen Verbindungsstellen gleich war. Die Drähte waren sorgfältig zugerichtet (1881), und wenn zwei von demselben Metall angewandt wurden, so bestanden sie aus successiven Stücken eines selben Drahts.

1916) Die Vorsichtsmafsregeln, welche zur Erlangung richtiger Resultate erfordert werden, sind etwas zahlreich, jedoch einfach.

1917) *Wirkung der ersten Eintauchung.* — Es ist kaum möglich zwei Drähte von demselben Metall, selbst von Platin, zu haben, die so genau gleich wären, daß sie nicht in Folge ihrer Verschiedenheit einen Strom erzeugten. Daher ist es nöthig, die Drähte gegen einan-

der zu vertauschen und die Versuche mehrmals zu wiederholen, bis ein unzweifelhaftes, von solchen störenden Einflüssen unabhängiges Resultat erlangt ist.

1918) *Wirkung der einhüllenden (investing) Flüssigkeit oder Substanz.* — Die durch Wirkung der Flüssigkeit (*liquid*) auf das Metall erzeugte Lösung (*fluid*) übt bekanntlich einen höchst wichtigen Einfluss auf die Erregung des Stroms aus. Bei Anwendung von z. B. zwei Kadmiumdrähten in dem Apparat Fig. 9 <sup>1)</sup> (1915), der an der einen Seite heisse und an der andern kalte verdünnte Schwefelsäure enthielt, war das heisse Kadmium anfangs positiv, eine Ablenkung von  $10^{\circ}$  gebend; allein in kurzer Zeit verschwand diese Wirkung und es erschien ein Strom in entgegengesetzter Richtung ebenfalls von  $10^{\circ}$  oder mehr; das heisse Kadmium war also jetzt negativ. Dies erkläre ich mir durch eine schnellere Erschöpfung der chemischen Kräfte der Säureschicht an der heissen Metallfläche (1003. 1036. 1037), wodurch dann die kalte Seite, an welcher der Angriff nothwendig kräftiger war (1953 etc. 1966. 2015. 2031 etc.), zuletzt das Uebergewicht erlangte. Marianini hat viele Fälle von Wirkungen einhüllender (*investing*) Lösungen beschrieben, und gezeigt, dass bei Anwendung zweier Stücke desselben Metalls (Eisen, Zinn, Blei, Zink u. s. w.) das zuerst eingetauchte negativ gegen das andere ist, hat auch die Erscheinung zu erklären gesucht <sup>2)</sup>. Diese Mafsregel zur Verhütung dieser Störung bestand darin, dass die Metalle nicht eher in die Säure getaucht wurden, als bis diese an beiden Orten die gehörige Temperatur erlangt hatte, und dass dann die *erste Wirkung* beobachtet und für die richtige Anzeige genommen wurde, jedoch unter

1) Sämmtliche Figuren zu dieser Abhandlung finden sich auf Taf. III des vorhergehenden Bandes.

2) *Annales de chimie*, 1830, T. XLV p. 40.



Wiederholung des Versuchs, so lange bis das Resultat sicher war.

1919) *Wirkung der Bewegung*. — Die einhüllende Flüssigkeit (1918) macht es nöthig, sich vor dem Einfluss successiver Ruhe und Bewegung des Metalls in der Flüssigkeit zu hüten. Wenn man z. B. zwei Zinndrähte (1881) in verdünnte Schwefelsäure taucht, so wird sich wahrscheinlich die Galvanometernadel etwas bewegen und darauf bei  $0^\circ$  zur Ruhe kommen. Bewegt man dann irgend einen der Drähte, läßt aber den andern in Ruhe, so wird der bewegte positiv werden. Zinn und Kadmium in verdünnter Schwefelsäure gaben einen starken Strom, wobei das Kadmium positiv war und die Nadel  $80^\circ$  abwich. Darin gelassen, sank die Kraft auf  $35^\circ$ . Als darauf das Kadmium bewegt wurde, entstand eine sehr kleine Störung; allein bei Bewegung des Zinns trat eine große Veränderung ein, aber keine Vergrößerung der Kraft, sondern eine Umkehrung derselben; denn sie wurde negativ und stieg bis zu  $80^\circ$  <sup>1)</sup>). Zur Verhütung dieser Störungen wurde die Vorsicht getroffen, daß man nicht nur die erste Wirkung der eingetauchten Drähte beob-

1) Zinn verhält sich in dieser Beziehung merkwürdig. Wenn man zwei Stücke desselben nach einander in verdünnte Salpetersäure taucht, so ist für den Moment das letzte positiv gegen das erste; sobald man nun das eine bewegt, wird dieses positiv gegen das andere. Bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure ist das letzte Zinn immer das negative; wird eins herausgenommen, gesäubert und wieder eingetaucht, so ist es negativ. Sind beide neutral, und man bewegt das eine, so wird es negativ gegen das andere. Aehnlicher Art, doch nicht so stark, sind die Erscheinungen in Salzsäure. Sie entspringen vielleicht daraus, daß die anfangs in Schwefelsäure und Salzsäure gebildeten Zinnverbindungen ein Streben haben, auf höhere Stufen überzugehen, entweder in Bezug auf Sauerstoff oder Chlor oder auf die betreffende Säure, und daß so eine Kraft hinzutritt zu der, welche im ersten Moment, wenn bloß metallisches Zinn und Säure zugegen sind, einen Strom zu erregen trachtet.

achtete, sondern sie auch vom Moment der Eintauchung an in Bewegung erhielt.

1920) Der obige Effect war ein fernerer Grund, die Säuren u. s. w. (1918) vor der Eintauchung der Drähte zu erhitzen; denn wenn man, bei dem eben erwähnten Versuch, die Kadmium-Seite bis zum Sieden erhitze, so entstand im Moment, wo durch das Sieden an der Kadmium-Seite die Zinn-Seite bewegt wurde, eine bei weitem grössere Wirkung durch die Bewegung als durch die Wärme. Denn die Erwärmung am Kadmium allein bewirkte wenig oder nichts, während das Aufstossen der Säure am Zinn einen Unterschied im Strom von 20° bis 30° hervorbrachte.

1921) *Wirkung der Luft.* — Zwei Platindrähte wurden in kalte starke Lösung von Schwefelkalium (1812) getaucht, Fig. 9 Taf. III; das Galvanometer kam bald auf 0°. Beim Erwärmen und Sieden der Flüssigkeit an der Seite *A* (1915) wurde das Platin daselbst negativ. Als nun diese Seite durch Aufgiessen von etwas kaltem Wasser abgekühlt und die andere Seite *B* erhitzt wurde, zeigte sich das dortige Platin negativ. Das Resultat war zwar unregelmässig, im Allgemeinen aber immer dasselbe, wie auch die Temperaturen geändert werden mochten. Dies rührte nicht her von einer chemischen Einwirkung des Elektrolyten auf das erhitzte Platin. Auch halte ich den Strom für keinen echt thermo-elektrischen (1933); denn sonst würde das erwärmte Platin, durch den Elektrolyten hin, *negativ* gegen das kalte Platin gewesen seyn. Vielmehr glaube ich, dass er gänzlich herrührte von der erhöhten Wirkung der Luft auf den Elektrolyt der erwärmten Seite, und einleuchtend ist, dass diese Wirkung dort durch die von der Wärme hervorgerufene Strömung in der Flüssigkeit und der Luft erleichtert werden musste. Bereits habe ich gezeigt, dass wenn man einen Platindraht aus der Lösung zieht und auf einige Momente der Luft aussetzt (1827), derselbe bei Wiedereintauchung  
ne-

negativ ist, was mit der, im gegenwärtigen Fall vorausgesetzten Wirkung zwischen der erhitzten Luft und Flüssigkeit vollkommen übereinstimmt. Die aus dieser Ursache entspringende Störung wird vermieden, wenn man den Elektrolyten, vor der Eintauchung der Drähte (1918), ruhig erwärmt, und nur die erste Wirkung beobachtet.

1922) *Wirkung der Wärme.* — Bei Anwendung zweier verschiedenen Metalle zeigt sich, in gewissen Fällen, eine sehr merkwürdige Wirkung, wenn man das negative Metall erwärmt. Es vollständig zu beschreiben, würde zu viel Detail verlangen; ich will es daher kurz durch ein Paar Beispiele erläutern.

1923) Als zwei Platindrähte in heisser und kalter verdünnter Schwefelsäure verglichen wurden (1935), gaben sie kaum eine Spur von einem elektrischen Strom. Wenn irgend eine wahre Wirkung der Wärme stattfand, so möchte das heisse Platin höchst wenig positiv gewesen seyn. Heisses und kaltes Silber gaben auch keine merkbare Wirkung. Allein wenn Platin und Silber in derselben Säure verglichen wurden, traten andere Erscheinungen ein. Waren beide kalt, gab das Silber an der *A* Seite, Fig. 9 (1915), eine positive Ablenkung von  $4^{\circ}$ ; eine Bewegung des Platins an der *B* Seite ändert nichts hierin, sobald man aber daselbst Säure und Platin erhitze, entstand ein sehr starker Strom; die Nadel wich  $30^{\circ}$  ab, und das Silber war positiv. Bei Fortdauer der Erwärmung hielt die Wirkung an; beim Erkalten der Säure und des Platins ging sie aber auf ihren anfänglichen Werth zurück. Kein solcher Effect fand am Silber statt; denn wenn man diese Seite erhitze, wurde sie, statt negativ, noch positiver, doch blofs bis zu dem Grade, dafs sie die Nadel  $16^{\circ}$  ablenkte. Eine *Bewegung* des Platins (1919) erleichterte dann den Uebergang des Stroms, und die Ablenkung wuchs, allein eine *Erhitzung* der Platin-Seite leistete weit mehr.

1924) Silber und Kupfer in verdünnter Schwefel-



säure gaben eine sehr geringe Wirkung. Das Kupfer war positiv, etwa  $1^{\circ}$  am Galvanometer; Bewegen des Kupfers oder Silbers bewirkte nichts; auch Erhitzen der Kupfer-Seite war ohne Folge; allein Erwärmen der Silber-Seite machte dies Metall  $20^{\circ}$  negativ. Beim Erkalten der Silber-Seite nahm diese Wirkung ab, und dann hatte sowohl Bewegen des Silbers oder Kupfers als auch Erwärmen der Kupfer-Seite nur geringe Wirkung; allein Erhitzen der Silber-Seite machte diese wie zuvor negativ.

1925) Alles dieses löst sich in eine Wirkung folgender Art auf. Wo zwei Metalle in einem solchen Elektrolyt wie verdünnte Säure (vielleicht auch in andern) positiv und negativ gegen einander sind, wird der Uebergang des Stroms, der sich zu bilden trachtet, durch die Erhitzung des negativen Metalls an seinem Contact mit dem Elektrolyt in dem Grade erleichtert, daß er zuweilen zehn Mal stärker ist als er ohne dieselbe seyn würde. Es ist nicht die Verschiebung der einhüllenden Flüssigkeit, denn eine Bewegung thut in diesen Fällen nichts; es ist keine chemische Action, denn der Effect geschieht an derjenigen Elektrode, wo keine solche Action thätig ist; es ist kein thermo-elektrisches Phänomen der gewöhnlichen Art, weil es von einer Volta'schen Relation abhängt, d. h. das Metall, welches den Effect zeigen soll, muß gegen das andere Metall in dem Elektrolyt negativ seyn; so bewirkt heißes Silber gegen kaltes Silber nichts, wogegen es mit heißem oder mit kaltem Kupfer eine starke Wirkung giebt (1924), und heißes Platin, welches wirkungslos gegen kaltes Platin ist, zeigt sich gegen heißes oder kaltes Silber sehr wirksam (1924).

1926) Was auch die eigentliche (*intimate*) Wirkung der Wärme in diesen Fällen seyn mag, so ist sie doch ohne Zweifel abhängig von dem Strom, der die Kette zu durchlaufen strebt. Es ist wesentlich zu be-

merken, daß die erhöhte Wirkung auf das Galvanometer nicht herrührt von einer Verstärkung der elektromotorischen Kraft, sondern nur von einer Fortnahme des Hindernisses für den Strom durch eine Erhöhung wahrscheinlich der Entladung. Hr. De la Rive beschrieb eine Wirkung der Wärme auf den Durchgang des elektrischen Stroms einer Kette mittelst Platin-Elektroden durch verdünnte Säure. Erwärmung der negativen Platin-Elektrode erhöhte die Ablenkung der Galvanometer-Nadel von  $12^{\circ}$  auf  $30^{\circ}$  oder  $45^{\circ}$ ; während eine Erwärmung der positiven Elektrode keine Veränderung bewirkte <sup>1)</sup>. Bei Anwendung einer Volta'schen Batterie (1639) bin ich nicht im Stande gewesen, diese Wirkungslosigkeit an der positiven Elektrode zu beobachten; allein ich zweifle nicht, daß die gegenwärtigen Erscheinungen wesentlich dieselben sind, wie die von jenem Physiker beschriebenen.

1927) Der Effect stört häufig bei den folgenden Versuchen, wo *zwei* Metalle, heiß und kalt, mit einander verglichen werden, und desto mehr als das negative Metall an Unthätigkeit dem Charakter des Platins oder Rhodiums näher kommt. Beim Vergleiche von kaltem Kupfer mit heißem Silber, Gold oder Platin in verdünnter Salpetersäure z. B. strebt diese Wirkung dahin, das Kupfer positiver zu machen als es sonst seyn würde.

1928) *Ort der Drahtenden.* — Es wird erfordert, daß das *Ende* des Drahts an der heißen Seite *in* der erhitzten Flüssigkeit sey. Zwei Kupferdrähte brachte ich in verdünnte Schwefelkalium-Lösung (Fig. 10 Taf. III), die von *C* bis *D* erhitzt wurde, während sie von *D* bis *E* kalt blieb. So lange die Enden beider Drähte in der kalten Flüssigkeit waren, wie in der Figur, zeigte das Galvanometer unregelmäßige, aber kleine Bewegungen, wobei der *B* Draht positiv blieb. Herumführen der Drähte, sobald sie nur so wie in der Figur gehalten

1) *Biblioth. universelle*, 1837, T. VII p. 388. (Ann. Bd. XXXXII S. 99. — Vergleiche auch Bd. XXXXIX S. 109.)



wurden, machte keinen Unterschied; allein beim Heben des Drahts in *A*, so weit, dafs sein Ende in die heisse Portion zwischen *C* und *D* kam, wurde derselbe positiv und blieb es. Bei Senkung des Endes in den kalten Theil trat der frühere Zustand wieder ein; bei abermaliger Hebung in den heissen Theil wurde der Draht wiederum positiv. Dasselbe geschah mit zwei Silberdrähten in verdünnter Salpetersäure; und obwohl es sehr sonderbar scheinen mag, dafs der Strom mit Verlängerung des schlechten Leiters stärker wird, so ist diefs doch unter vorliegenden Umständen oft der Fall. Es leidet keinen Zweifel, dafs nicht derjenige Theil des Drahts, welcher sich in der heissen Flüssigkeit an der *A* Seite befindet, allemal gleich oder nahe gleich positiv ist; allein zuweilen geht der von ihm erzeugte Strom vollständig mittelst des Drahts *B* durch die ganze Kette, und ein ander Mal circulirt er zum Theil oder ganz zu dem kalten Ende des eignen Drahts blofs durch die Flüssigkeit in der Röhre *A*.

1929) *Säubern des Drahts*. — Dafs diefs sorgfältig geschehen müsse, ist bereits erwähnt (1881); allein besonders nöthig ist es, dabei auf die Endflächen der Drähte zu achten; denn wenn diese kreisrunden Flächen, welche in dem wirksamsten Theil der Kette liegen, mit dem bei früheren Versuchen auf ihnen gebildeten Körper bekleidet bleiben, kann das experimentelle Resultat oft sehr gestört oder selbst ganz verfälscht werden.

1930) Sonach besteht die beste Art des Experimentirens darin (1915), dafs man erstlich die Flüssigkeit in dem Schenkel *A* oder *B* erhitzt (Fig. 10 Taf. III), darauf die Drähte, nachdem sie wohl gesäubert und verknüpft worden, beide auf einmal eintaucht, das Ende des heissen Drahts in dem heissen Theil der Flüssigkeit verweilen läfst, beide Drähte in Bewegung erhält, und nun besonders die ersten Wirkungen beobachtet. Dann nimmt man die Drähte heraus, säubert sie wieder, ver-

tauscht sie gegen einander, und wiederholt den Versuch, so oft, bis man aus mehren Resultaten einen entscheidenden und genügenden Schlufs ziehen kann.

1931) Zuvörderst wurde nun nöthig zu untersuchen, ob Elektrolyte und Metalle einen wahren Thermostrom erzeugen, der die durch die Wärme hervorgegangenen elektro-chemischen Wirkungen stören könne. Zu dem Ende wurden verschiedene Combinationen von Metallen und nicht auf sie einwirkenden Elektrolyten untersucht, und dabei folgende Resultate erhalten.

1932) Platin und eine sehr *starke Aetzkali*lösung gaben, als Resultat vieler Versuche, das heisse Ende positiv durch den Elektrolyten hin zum kalten. Die Galvanometernadel wich  $5^{\circ}$  ab, wenn die Temperaturen an den beiden Berührungen  $60^{\circ}$  und  $240^{\circ}$  F. waren. Gold und dieselbe Lösung gaben ein ähnliches Resultat; Silber und eine mälsig starke Lösung, von 1070 spec. Gewicht, gleich der bei den folgenden Versuchen (1948) angewandten, gaben das heisse Silber positiv; allein die Ablenkung war kaum wahrnehmbar, betrug nicht mehr als  $1^{\circ}$ . Eisen, in derselben Lösung untersucht, gab eine constante Ablenkung von  $50^{\circ}$  und mehr; doch war hier auch eine chemische Action (1948).

1933) Ich wandte nun eine *Schwefelkalium-Lösung* an (1812). — Wie schon gesagt, ist heisses Platin in ihr negativ gegen das kalte (1921). Allein ich glaube nicht, dafs die Wirkung eine thermo-elektrische war. In einer schwächeren Lösung gab Palladium keine Anzeige von Strom.

1934) Bei Anwendung verdünnter Salpetersäure, bestehend aus einem Volum starker Säure und funfzig Volumen Wasser, gab das Platin keine sichere Anzeige. Zuweilen war das heisse Metall äufserst schwach positiv und zuweilen eben so schwach negativ. Gold in derselben Säure gab ein kaum merkbares Resultat. Palladium verhielt sich wie Gold.

1935) Mit verdünnter Schwefelsäure, bestehend aus 1 Gwth. Vitriolöl und 80 Gwth. Wasser, gab durch bloße Wärmewirkung weder Platin noch Gold einen wahrnehmbaren Strom an meinem Galvanometer.

1936) *Salzsäure* und Platin, wie zuvor verknüpft und erwärmt, ergaben das heiße Platin sehr schwach negativ in starker Säure; in verdünnter Säure war dagegen kein merklicher Strom.

1937) *Starke Salpetersäure* schien anfangs entschiedene Resultate zu geben. Platin, in starker Salpetersäure an einer der Berührungen erhitzt, wurde an dem heißen Ende beständig negativ durch den Elektrolyten hin zum kalten Ende, und die Ablenkung betrug  $2^{\circ}$ . Bei Anwendung einer gelben Säure war die Ablenkung größer, und wenn eine stark orangefarbene Säure angewandt wurde, wich die Nadel  $70^{\circ}$  ab, das heiße Platin noch negativ anzeigend. Diese Wirkung ist indess keine rein thermo-elektrische, sondern eine eigenthümliche, aus der Gegenwart der salpetrigen Säure entspringende (1848). Sie verschwindet gänzlich, wenn eine verdünnte Säure angewandt wird (1934), und die übrigbleibende Wirkung zeigt, daß das heiße Metall negativ ist gegen das kalte.

1938) Sonach scheint *Aetzkalilösung* die Flüssigkeit zu seyn, welche die wahrscheinlichste Anzeige von einem Thermostrom liefert. Dennoch beträgt die Ablenkung bei ihr nur  $5^{\circ}$ , obwohl die Lösung sehr concentrirt war und gut leitete (1819). War die Lösung verdünnt, von 1070 spec. Gewicht, wie zuvor (1932), so betrug das Resultat nur  $1^{\circ}$ , und konnte daher nicht mit den bereits erwähnten verwechselt werden.

1939) Verdünnte *Schwefelsäure* (1935) und *Salpetersäure* (1934) gaben nur in einigen Fällen, und zwar dann nur zweifelhafte Anzeigen von einem Thermostrom. Es zeigte sich, daß der Thermostrom eines Antimon-Wismuth-Paars nicht durch diese Lösungen gehen konnte, wenn sie in diesen und anderen Versuchen (1949. 1950)



angewendet wurden. Wenn also der bei den Versuchen erhaltene schwache Strom ein thermo-elektrischer ist, so ist diese Combination von Platin und Säure weit kräftiger als ein Seebeck'sches Antimon-Wismuth-Paar; und doch ist er (bei eingeschobener Säure) kaum wahrnehmbar an diesem empfindlichen Galvanometer. Ferner, wenn ein Strom auftritt, ist im Allgemeinen das heiße Metall negativ gegen das kalte, und es ist daher unmöglich diese Resultate mit denen noch zu beschreibenden zu verwechseln, bei welchen der Strom eine entgegengesetzte Richtung hat.

1940) In starker Salpetersäure ist wiederum das heiße Metall negativ.

1941) Wenn, nachdem ich gezeigt, daß die Erwärmung der Metalle in Säuren oder Elektrolyten, die *auf sie einwirken können*, beträchtliche Ströme erzeugt, eingewandt würde, daß, obwohl die in Säuren unthätigen Metalle keine Thermostrome erregen, es doch die chemisch wirkenden, wie Kupfer, Silber etc., vermöchten, so antworte ich darauf, daß dies eine reine, und noch dazu unseren thermo-elektrischen Kenntnissen widersprechende Voraussetzung ist; denn unter den starren Leitern, metallischen wie nichtmetallischen (1867), giebt es, glaube ich, keine, die fähig wären mit einigen Metallen Thermostrome zu erregen und mit andern nicht. Ferner zeigen diese Metalle, Kupfer, Silber etc. nicht immer Effecte, die für thermo-elektrische gehalten oder ausgegeben werden können; denn Silber in heißer verdünnter Salpetersäure ist kaum verschieden von Silber in derselben, aber kalten Säure (1950), und in anderen Fällen wird das heiße Metall negativ statt positiv (1953).

Fälle von Einem Metall und Einem Elektrolyt, an Einer Berührungsstelle erhitzt.

1942) Die Fälle, die ich hier anzuführen hätte, sind zu zahlreich, als daß ich es ausführlich thun könnte;

ich will daher nur ein Paar beschreiben, und die übrigen möglichst kurz aufzählen.

1943) *Eisen in verdünntem Schwefelkalium*. — Heißes Eisen ist recht positiv gegen kaltes. Der negative und kalte Draht bleibt ganz blank; allein von dem heißen sondert sich ein dunkles Sulfuret ab, welches sich bei Verbreitung durch die Lösung entfärbt. Wird das kalte Eisen herausgenommen, abgewaschen und abgewischt, so bleibt das Handtuch rein; allein das erhitzt gewesene, ähnlich behandelt, läßt auf dem Tuch ein schwarzes Sulfuret zurück.

1944) *Kupfer und dieselbe Lösung*. — Bei erster Eintauchung ist das heiße Kupfer gut positiv gegen das kalte; allein aus den bereits angeführten (1918) allgemeinen Ursachen, nimmt die Wirkung schnell ab.

1945) *Zinn und Aetzkalkilösung*. — Heißes Zinn ist stark und beständig positiv gegen kaltes.

1946) *Eisen und verdünnte Schwefelsäure* (1935). Heißes Eisen ist beständig positiv gegen kaltes, 60° und mehr. *Eisen und verdünnte Salpetersäure* geben ein noch auffallenderes Resultat.

Ich muß nun die Fälle bloß aufzählen, nicht als wenn sie weniger entscheidend wären als die bereits angeführten, sondern um an Zeit zu sparen.

1947) *Verdünnte Lösung von gelbem Schwefelkalium*, bestehend aus einem Volum der starken Lösung (1812) und 18 Vol. Wasser. — Eisen, Silber und Kupfer gaben mit dieser Lösung gute Resultate. Das heiße Metall war positiv gegen das kalte.

1948) *Verdünnte Aetzkalkilösung* (1932). — Eisen, Kupfer, Zinn, Zink und Kadmium gaben in diesem Elektrolyt auffallende Resultate. Das heiße Metall war immer positiv gegen das kalte. Blei gab die nämliche Wirkung; doch machte das Galvanometer einen momentanen Ruck bei der ersten Eintauchung, wie wenn dabei das heiße Blei negativ gewesen wäre. Beim Eisen war es

nothwendig die Erhitzung fortzusetzen, und dann liefs sich leicht die Bildung von Oxyd nachweisen. Das Alkali wurde allmählig trüb; denn das anfangs gebildete Oxydul löste sich, ging dann nach und nach in Oxyd über, setzte sich ab und machte die Flüssigkeit trüb und gelb.

1949) *Verdünnte Schwefelsäure* (1935). — Eisen, Zinn, Blei und Zink zeigten in diesem Elektrolyt, dafs die Wärme das Vermögen habe, durch Erhöhung der chemischen Affinität einen Strom zu erregen; denn die heifse Seite war allemal positiv.

1950) *Verdünnte Salpetersäure* ist merkwürdig, indem sie nur einen Fall darbietet, wo ein Metall heifs und kalt einen auffallenden Unterschied zeigt, nämlich das Eisen. Beim Silber, Kupfer und Zink ist das heifse Ende im ersten Augenblick positiv gegen das kalte, allein nur in höchst geringem Grade.

1951) *Starke Salpetersäure*. — Heifses Eisen ist positiv gegen kaltes. Sowohl in der heifsen als kalten Säure befindet sich das Eisen in seinem passiven Zustand (1844. 2001).

1952) *Verdünnte Salzsäure*: 1 Vol. starker Säure und 29 Vol. Wasser. — Diese Säure ist merkwürdig durch die vielen Fälle, welche sie darbietet, im Gegensatz zu der verdünnten Salpetersäure (1950). — Eisen, Kupfer, Zinn, Blei, Zink und Kadmium gaben mit ihr wirksame Ketten, in denen das heifse Metall positiv gegen das kalte war. Alle Resultate waren in Bezug auf Stärke und Beständigkeit des erzeugten Stroms sehr auffallend.

---

1953) Es giebt mehre Fälle, in denen das heifse Metall nicht positiv, wie oben, sondern *negativ* wird. Die Hauptursache davon habe ich bereits angeführt (1918). So beobachtete man, beim *Schwefelkalium* und *Zink*,



bei der ersten Eintauchung der Drähte in die heiße und kalte Lösung, eine Pause, d. h. die Galvanometernadel bewegte sich nicht auf einmal, wie in den früheren Fällen. Späterhin entstand ein Strom, der allmählig zunahm bis zu einer Ablenkung der Nadel von  $70^\circ$  bis  $80^\circ$ , wobei das heiße Metall, durch den Elektrolyten hin, negativ war gegen das kalte. *Kadmium*, in derselben Lösung, gab auch die anfängliche Pause, und dann einen Strom, doch einen sehr schwachen, wobei das heiße Metall sehr negativ war. Blei, heiß, war negativ, doch nur sehr schwach. Zinn verhält sich eben so, doch war der Strom kaum wahrnehmbar.

1954) *Verdünnte Schwefelsäure*. — Bei Kupfer und Zink war anfangs das heiße Ende positiv; allein bald entstand ein umgekehrter Strom, doch von geringer Stärke. *Kadmium* zeigte dieselbe Erscheinung, doch stärker (1918).

1955) *Verdünnte Salpetersäure*. — Blei gab anfangs keinen Strom, allein hernach entstand einer, der allmählig zunahm, bis zu  $20^\circ$  und mehr Ablenkung der Nadel, wobei das heiße Metall negativ war. *Kadmium* gab dasselbe Resultat; anfangs schien das heiße Metall sehr wenig negativ zu seyn, dann wurde es positiv, und nun nahm der Strom wieder ab, fast gänzlich verschwindend.

---

1956) In diesen Resultaten der Wärmewirkung kann ich nur die stärksten Beweise erblicken, daß der elektrische Strom in Volta'schen Ketten von der chemischen Wirkung der diese Ketten zusammensetzenden Körper abhängt. Die Resultate stimmen vollkommen mit dem bekannten Einfluß der Wärme auf die chemische Action überein. Andererseits sehe ich nicht ein, wie die Contacttheorie sie erklären könne (*take cognizance of them*), es sey denn sie mache neue Voraussetzungen zu denen, aus welchen sie bereits besteht (1874). Wie z. B. vermag sie die kräftigen Wirkungen des Eisens in Schwe-

felkalium, Aetzkali oder verdünnter Salpetersäure zu erklären, oder die von Zinn in Kali oder Schwefelsäure; oder von Eisen, Kupfer, Zinn u. s. w. in Salzsäure, oder überhaupt irgend eine der angeführten Wirkungen? Dafs sie nicht von einem Thermo-Contact herrühren, ist bereits durch die Resultate mit unthätigen Metallen gezeigt (1931. 1941); und diesen können noch die von thätigen Metallen, Silber und Kupfer in verdünnter Salpetersäure, hinzugefügt werden, denn Wärme erzeugt in diesen Fällen kaum einen merklichen Effect. Mir scheint, dafs keine andere Ursache als chemische Kraft (eine sehr hinreichende) übrig bleibe oder zu ihrer Erklärung nöthig sey.

1957) Würde gesagt: nach der Theorie von chemischer Erregung bewiesen die Versuche entweder zu viel oder nicht genug; es müfste Wärme die nämliche Wirkung geben bei *allen* Metallen, die von den angewandten Elektrolyten angegriffen werden: so erwiedere ich, dafs dies nicht daraus hervorgehe. Die Stärke und andere Umstände der chemischen Affinität verändern sich fast bis in's Unendliche mit den Körpern, und die hinzugefügte Wirkung der Wärme auf die chemische Affinität mufs nothwendig theilnehmen an diesen Veränderungen. Die chemische Action geschieht oft, ohne dafs ein Strom erzeugt wird, und wohl bekannt ist, dafs in fast jeder Volta'schen Kette die chemische Kraft als zerfällt angesehen werden mufs in eine, die örtlich ist, und in eine andere, die Strom ist (1120). Nun unterstützt Wärme die örtliche Wirkung sehr, und zuweilen ohne dafs dabei die *Intensität* der chemischen Verwandtschaft sehr erhöht zu werden scheint; während wir in anderen Fällen aus den chemischen Erscheinungen gewifs sind, dafs sie auf die Intensität der Kraft einwirkt. Der elektrische Strom wird jedoch nicht durch den Betrag der stattfindenden Wirkung bestimmt, sondern durch die Intensität der betreffenden Affinitäten. Und so können

leicht Fälle gebildet werden, wo das Metall, welches den schwächeren Betrag von Wirkung ausübt, desungeachtet das positive Metall in der Volta'schen Kette ist. So verhält es sich mit Kupfer in verdünnter Salpetersäure, verbunden mit Kupfer in starker Säure (1975), oder Eisen oder Silber in derselben schwachen Säure gegen Kupfer in der starken Säure (1996). Viele der Fälle, wo die heisse Seite zuletzt negativ wird, wie bei Zink in verdünnter Schwefelkalium-Lösung (1953) oder Kadmium und Blei in verdünnter Salpetersäure (1955), sind von dieser Art; und dennoch sind die Umstände und Resultate in voller Uebereinstimmung mit der chemischen Theorie von der Volta'schen Erregung (1918).

1958) Die zwischen Strömen gemachte Unterscheidung, gegründet auf denjenigen Intensitäts-Unterschied, der herrührt von dem Kraft-Unterschied der chemischen Action, die ihre (der Ströme) erregende Ursache ist, ist, glaube ich, eine nothwendige Folge der chemischen Theorie, und ich bekannte mich schon i. J. 1834 zu dieser Meinung<sup>1)</sup> (891. 908. 916. 988). De la Rive hat ein solches Princip i. J. 1836 noch genauer ausgesprochen<sup>2)</sup>, indem er sagt, dass die Intensität der Ströme genau proportional sey dem Verwandtschaftsgrade zwischen den Theilchen, deren Vereinigung oder Trennung die Ströme erzeugt.

1959) Ich halte die Frage über den Ursprung der Kraft in der Volta'schen Batterie für reichlich entschieden durch die experimentellen Resultate, welche nicht mit der Wärmewirkung zusammenhängen (1824 etc. 1878 etc.). Ich betrachte ferner die mit der Wärme erhaltenen Resultate als strenge Bestätigungen der chemischen Theorie; und die vielen Fragen, welche in Bezug auf die erhaltenen mannigfaltigen Resultate entspringen, zeigen mir die Wichtigkeit der Volta'schen Kette zur Er-

1) *Philosoph. Transact.* 1834, p. 428. (Ann. Bd. XXXV S. 1.)

2) *Ann. de chimie*, 1836, LXI. p. 44.



forschung der Natur und der Principe der chemischen Action (1967). Diese Wahrheit hat bereits eine sehr auffallende Erläuterung erhalten durch die von De la Rive mittelst des Galvanometers gemachten Untersuchungen, so wie durch die Forschungen meines Freundes, des Prof. Daniell, über die wahre Natur saurer und anderer zusammengesetzter Elektrolyte <sup>1)</sup>).

Fälle von zwei Metallen und Einem Elektrolyt, mit Erhitzung einer Berührungsstelle.

1960) Da Wärme so auffallende Resultate mit Drähten von Einem Metalle lieferte, so hielt ich es für wahrscheinlich, daß sie auch im Stande seyn würde, in einigen Fällen die gegenseitige Beziehung zweier Metalle abzuändern und selbst umzukehren. Bei Bildung von Ketten mit zwei Metallen und Elektrolyten fand ich als solche Fälle folgende.

1961) In *Schwefelkalium-Lösung* ist heißes Zinn recht positiv gegen kaltes Silber, kaltes Zinn aber sehr schwach positiv gegen heißes Silber, das hiebei rasch anläuft.

1962) In *Aetzkalilösung* ist kaltes Zinn stark positiv gegen heißes Blei, allein heißes Zinn ist noch positiver gegen kaltes Blei. Auch kaltes Kadmium ist positiv gegen heißes Blei, allein heißes Kadmium ist weit positiver gegen kaltes Blei. In diesen Fällen ruft die Wärme zwar große Verschiedenheiten hervor, allein die Metalle behalten noch ihre Ordnung.

1963) In *verdünnter Schwefelsäure* ist heißes Eisen recht positiv gegen kaltes Zinn, allein heißes Zinn ist noch positiver gegen kaltes Eisen. Heißes Eisen ist etwas positiv gegen kaltes Blei, und heißes Blei ist sehr positiv gegen kaltes Eisen. Dies sind Fälle von wirklicher Umkehrung der Ordnung. Zinn und Blei lassen ihre Stellung genau in derselben Weise umkehren.

1) *Phil. Transact.* 1839, p. 97.

1964) In *verdünnter Salpetersäure* lassen Zinn und Eisen, so wie Blei und Eisen ihre Stellung ebenfalls umkehren, indem das heisse Metall immer positiv gegen das andere ist. Wenn das Eisen in den warmen Schenkel (1930) getaucht wird, und die Säure darin ist nur mäßig erwärmt, so scheint es anfangs, als wolle das Zinn das Eisen überwältigen: so schön können die Kräfte an jeder Seite nach Belieben entweder aufgewogen oder überwiegend gemacht werden. Blei ist in beiden Fällen positiv gegen Zinn, doch warm weit mehr als kalt.

1965) Diese Resultate zeigen niedlich, das man durch Abänderung der chemischen Verwandtschaften zweier Metalle, in vielen Fällen ein jedes nach Belieben positiv machen kann; obwohl die gegenseitige Berührung dieser Metalle (gesetzt sie sey eine elektromotorische Ursache) *gänzlich ungeändert bleibt*. Sie zeigen, das die Wirkung der Wärme die natürlichen Unterschiede der Metalle umkehren oder verstärken kann, je nachdem sie entgegengesetzte oder gleiche Richtung mit den natürlichen chemischen Kräften hat, und so liefert sie eine fernere Bestätigung zu der schon angeführten Masse von Beweisen.

---

1966) Es giebt hier, wie bei Drähten aus Einem Metalle, einige Fälle, wo die Wärme das Metall negativer macht als es in der Kälte seyn würde. Sie finden sich hauptsächlich beim Schwefelkalium. So ist bei Zink und Kadmium oder Zink und Zinn das kältere Metall das positive. Bei Blei und Zinn ist das heisse Zinn etwas positiv, das kalte Zinn sehr positiv. Bei Blei und Zink ist das heisse Zink ein wenig positiv, das kalte Zink viel positiver. Bei Silber und Blei ist das heisse Silber etwas positiv gegen das Blei, das kalte Silber stärker und recht positiv. In diesen Fällen geht dem Strom ein Moment der Ruhe voraus (1953), während welcher die

chemische Action an dem heißen Metall die Wirksamkeit des Elektrolyten zu demselben mehr schwächt als an dem kalten Metall, und späterhin zeigt das letztere seine Ueberlegenheit.

---

1967) Bevor ich diese Beobachtungen über die Wirkungen der Wärme schliesse, will ich, wegen des wahrscheinlichen Nutzens der Volta'schen Kette zur Erforschung der inneren Natur der chemischen Verwandtschaft (1959), ein Resultat beschreiben, welches, wenn es sich bestätigt, zu sehr wichtigen Untersuchungen führen kann. Zinn und Blei wurden verknüpft und in kalte verdünnte Schwefelsäure getaucht: das Zinn war ein wenig positiv. Nun erhitze ich dieselbe Säure und stelle Zinn und Blei, nachdem sie vollkommen gesäubert worden, wieder hinein; jetzt war das Blei ein wenig positiv gegen das Zinn. Ein Temperatur-Unterschied, der nicht auf den einen Contact beschränkt war (da beide elektrolytische Contacte immer dieselbe Temperatur besaßen), bewirkte also einen Unterschied in der Beziehung dieser Metalle zu einander. Zinn und Eisen in verdünnter Schwefelsäure schienen ein ähnliches Resultat zu geben, d. h. in der kalten Säure war das Zinn immer positiv, in der heißen dagegen das Eisen zuweilen positiv. Freilich waren die Wirkungen nur schwach, und ich hatte nicht Zeit weiter in die Untersuchungen einzugehen.

1968) Man wird mir glauben, daß die Vorsichtsmaßregeln des sorgfältigen Säuberns der Drähte, der Stellung ihrer Enden, der gleichzeitigen Eintauchung, des Beachtens der ersten Wirkung u. s. w. allemal beachtet wurden.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

---



$$2 - G \left( \sqrt{\frac{2a' \cdot cb}{\lambda ce \cdot a} - g} \right) \cos \varphi \left( \sqrt{\frac{2a' \cdot cb}{\lambda ce \cdot a} - g} \right) \\ + G \left( \sqrt{\frac{2a' \cdot cb}{\lambda ce \cdot a} - g} \right) \cos \left\{ \varphi \left( \sqrt{\frac{2a' \cdot cb}{\lambda cb \cdot a} - g} \right) - R \right\}$$

wobei zu bemerken, dass in dieser ganzen Untersuchung vorausgesetzt wird, man nehme die Quadratwurzel mit dem positiven Zeichen.

(Schluss im nächsten Heft.)

V. *Siebenzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektrizität;  
von Michael Faraday.*

(Fortsetzung von S. 335.)

V. *Einwirkung der Verdünnung auf die erregende chemische Kraft.*

1969) **E**ine andere Art, auf die chemische Verwandtschaft dieser Elemente der Volta'schen Kette, der Metalle und Säuren, zu wirken, besteht darin, dass man das Verhältniß des anwesenden Wassers verändert. Eine solche Veränderung wirkt, wie es aus den einfachsten chemischen Versuchen bekannt ist, sehr mächtig auf die erfolgende Action, und daher war es, nach der chemischen Theorie, natürlich zu erwarten, dass sie eine entsprechende Veränderung in der Volta'schen Säule hervorbringen werde. Die von Avogadro und Oersted i. J. 1823 beobachteten Erscheinungen stimmen mit einer solchen Erwartung; denn diese fanden, dass wenn ein und dasselbe Metallpaar nach einander in starke und verdünnte Säure getaucht ward, in gewissen Fällen eine Umkehrung des Stromes stattfand <sup>1)</sup>. Im J. 1828 führte

1) *Ann. de chim.* 1823, T. XXII p. 361.

De la Rive diese und ähnliche Fälle viel weiter, besonders bei Volta'schen Combinationen von Kupfer und Eisen mit Blei <sup>1</sup>). Im J. 1827 experimentirte Becquerel mit Einem Metall, Kupfer, getaucht mit seinen beiden Enden in eine Lösung von gleicher Substanz (Salz), aber *verschiedener Concentration* <sup>2</sup>); und i. J. 1828 machte De la Rive viele solche, meiner Meinung nach, sehr wichtige Versuche mit Einem Metall und Einer Flüssigkeit in verschiedenem Verdünnungszustande <sup>3</sup>).

1970) Die aus Erscheinungen dieser Art herzuleitenden Schlüsse schienen mir so kräftig, daß ich die Thatsachen bis zu einer gewissen Ausdehnung verfolgte, und ich glaube, die allgemeinen Resultate sind wohl der Anführung werth. Verdünnung erhöht in den meisten Fällen die vorhandene Action; wie sie aber die elektromotorische Kraft des *bloßen Contacts* erhöhen könnte, scheint mir nicht einleuchtend, wenn man nicht, wie zuvor (1874), in den verschiedenen Fällen, an den Contactpunkten genau diejenigen Einflüsse *voraussetzen* will, welche die früheren, durch Versuche ausgemittelten Resultate erforderlich machen.

1971) Die Form des angewandten Apparats war die schon beschriebene (1915) gebogene Röhre, Fig. 9 Taf. III (Bd. LII). Die zuvor für die Drähte, Röhre u. s. w. angegebenen Vorsichtsmafsregeln sind auch hier nützlich. Allein außerdem sind noch andere nothwendig, wegen des aus der Verbindung des Wassers mit der Säure entstehenden Stroms, der lange zuvor von Becquerel beschrieben ward <sup>4</sup>), dessen Einfluß aber hier eine Erläuterung verlangt.

1972)

1) *Ann. de chim.* 1828, T. XXXII p. 234. (Ann. Bd. XV S. 122 ff.)

2) *Ibid.* 1827, T. XXXV p. 120.

3) *Ibid.* 1828, T. XXXVII p. 240. 241.

4) *Traité de l'électricité*, II. p. 81.

1972) Fig. 11 und 12 stellen die beiden angewandten Vorrichtungen von Flüssigkeiten dar. Der Theil unter  $m$ , in den Röhren, ist concentrirte Säure, der darüber, verdünnte. Wenn die Flüssigkeit Salpetersäure war und die Platindrähte wie in der Figur standen, und man zog das Ende des Drahts  $D$  über  $m$  herauf, oder schob ihn bis unter  $m$  hinein, so zeigten sich grofse Bewegungen am Galvanometer. Hielt man sie aber ruhig an irgend einen Ort, so verschwand der Strom ganz oder beinahe. Wenn ein Strom vorhanden war, ging er, durch die Flüssigkeit hin, von der schwachen zur starken Säure.

1973) War die Röhre wie Fig. 11 vorgerichtet, blofs mit Wasser oder verdünnter Säure an einer Seite, und die Drähte wurden nicht mehr als ein Drittel-Zoll eingetaucht, so waren die Wirkungen sehr schwach, besonders, wenn, durch eine kleine Bewegung des einen Platindrahts, die Säuren bei  $m$  mit einander vermischt wurden, so dafs der Uebergang von der schwachen zur starken ein allmäliger war, statt ein plötzlicher. In solchen Fällen war, selbst wenn die Drähte horizontal in der Säure bewegt wurden, die Wirkung so schwach, dafs sie sich kaum wahrnehmen und nicht mit dem später zu beschreibenden chemischen Effect verwechseln liefs. Um noch sicherer eine solche Strömung zu vermeiden, wurde statt des Wassers eine verdünnte Säure angewandt. Auch wurden nach jedem Versuche die Röhren geleert, gewaschen und wieder mit frischer Säure vorgerichtet, damit nicht das bei einem Versuch gelöste Metall das nächstfolgende Resultat verunreinige.

1974) Zuweilen gebrauchte ich die Röhre mit der verdünnten Säure blofs an einer Seite, Fig. 11, und zuweilen die mit der verdünnten Säure an beiden Seiten, Fig. 12, die erste will ich No. 1, die andere No. 2 nennen.



1975) Zur Erläuterung des allgemeinen Resultats will ich einen besonderen Fall beschreiben. Bei Anwendung der Röhre No. 1 mit starker und verdünnter Salpetersäure <sup>1)</sup> und zwei Kupferdrähten war der Draht in der verdünnten Säure sehr positiv gegen den in starker, sowohl anfangs als hernach. Bei Anwendung der Röhre No. 2 konnte die Galvanometer-Nadel dauernd in jeder der beiden Richtungen erhalten werden, bloß indem man gleichzeitig den einen Draht hob und den andern senkte, so daß ersterer in die schwache, letzterer in die starke Säure kam, der erstere war immer der positive.

1976) Bei Wiederholung des Versuchs mit Platin, Gold oder selbst Palladium, statt des Kupfers, war kaum eine Wirkung sichtbar (1973).

1977) *Starke und verdünnte Salpetersäure.* — Folgende Metalle geben in dieser Säure die oben (1975) beim Kupfer beschriebenen Resultate in sehr starkem Grade: Silber, Eisen, Blei, Zinn, Kadmium, Zink. Das Metall in der schwachen Säure ist positiv gegen das in der starken. Silber ist sehr veränderlich, und oft kehrt sich nach einiger Zeit der Strom plötzlich um, so daß der Draht in der starken Säure positiv wird; dieser Zustand geht wieder in den früheren zurück, so daß der Draht in der schwachen Säure positiv wird. Mit Zinn, Kadmium und Zink tritt rasch eine heftige Wirkung ein, die alles durch einander mischt. Eisen und Blei zeigen die Abwechslungen des Zustandes in der Röhre No. 2 so schön als Kupfer (1975).

1978) *Starke und verdünnte Schwefelsäure.* — Ich mischte 49 Gwth. Vitriolöl mit 9 Gwth. Wasser, was eine Schwefelsäure mit 2 At. Wasser giebt, und schich-

1) Die verdünnte Salpetersäure bestand aus 3 Vol. starker und 2 Vol. Wasser.

tete diese in der Röhre No. 1 (1974) mit der starken Säure. Allein da dieser Verdünnungsgrad im Vergleich mit einem höheren eine sehr geringe Wirkung mit dem Eisen gab, so gofs ich starke Säure in die Röhre und that in dem einen Schenkel etwas Wasser darauf, mit der Vorsicht, es vor dem Versuch umzurühren und erkalten zu lassen (1973).

1979) Beim Eisen war der Draht in der schwächeren Säure stark positiv gegen den in der stärkeren. Mit Kupfer war, was Richtung des Stroms betrifft, das Resultat dasselbe, der Betrag desselben aber gering. Beim Silber, Kadmium oder Zink war der Unterschied entweder sehr klein oder unstät oder Null, so dafs im Vergleich zu den früheren Fällen die elektromotorische Action der starken und schwachen Säure aufgewogen zu seyn schien. Beim Blei und Zinn war der Draht in der *starken* Säure *positiv* gegen den in der schwachen, die Wirkung also umgekehrt wie beim Eisen oder Kupfer.

1980) *Starke und schwache Salzsäure.* — Ich gofs von der stärksten Salzsäure in die Röhre No. 1 und that in dem einen Schenkel etwas Wasser darauf, dasselbe ein wenig umrührend (1973). Beim Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium und Zink war der Draht in der *stärkeren* Säure *positiv* und der Strom in den meisten Fällen kräftig. Beim Eisen war der Draht in der stärkeren Säure anfangs positiv; allein kurz darauf wurde der in der schwachen Säure positiv und blieb es. Mit Palladium, Gold und Platin erfolgten kaum merkbare Wirkungen.

1981) *Starke und schwache Aetzkalklösung.* — Beim Eisen, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium und Zink war der Draht in starker Lösung positiv, beim Eisen schwach, beim Kupfer ziemlich stark (30° bis 35° Ablenkung) und bei den übrigen Metallen sehr stark. Silber, Palladium, Gold und Platin geben blofse Anzeigen (1973).

So stehen also Kali und Salzsäure in mehren Be-

ziehungen im Gegensatz zur Salpetersäure und Schwefelsäure. In Bezug auf die Salzsäure und vielleicht selbst auf die Kalilösung muß jedoch eingeräumt werden, daß sie, selbst im concentrirtesten Zustande, nicht ganz vergleichbar sind mit der Salpeter- und Schwefelsäure im concentrirten Zustande, sondern mehr mit diesen Säuren in etwas verdünnterem Zustande (1985).

---

1982) In Bezug auf die vielen Umkehrungen (*changes*) bei starker und schwacher Säure, weiß ich, kann man sagen, sie seyen Folge entsprechender Veränderungen in der Contactkraft; allein dies heißt wegen der Theorie mit den Erscheinungen und mit der chemischen Kraft tauschen (1874. 1956. 1985. 2006. 2014. 2063). Oder es könnte auch behauptet werden, die Contactkraft zwischen den Lösungen und Metallflächen bringe, als verschieden, auch verschiedene Wirkungen hervor; allein dies heißt, die Wirkung, der *Zeit* nach, vor die Ursache setzen. Bei der Willkühr, den Punkt der Wirksamkeit von den Metallen auf die Flüssigkeiten, oder von einem Ort auf einen andern erforderlichen zu verlegen, ist es jedenfalls hohe Zeit, eine scharfe Bestimmung hinsichtlich der wirksamen Punkte (1808) zu geben. Für jetzt ist es, wegen dieser Unsicherheiten und Veränderlichkeiten schwierig, die Contacttheorie durch ein aus der Erfahrung entlehntes Argument zu ergreifen, und in dieser Beziehung steht sie im sonderbaren Widerspruch mit dem bestimmten Ausspruch, welchen die chemische Theorie über den Ort der Wirkung giebt.

1983) Alle vorhin beschriebenen Veränderungen sind vereinbar mit der außerordentlichen Mannigfaltigkeit der chemischen Action unter verschiedenen Umständen, scheinen mir aber äußerst unverträglich mit der Einfachheit, die eine Contactkraft haben müßte; sie gestatten überdies eine sogar größere Variation, welche die Gründe



für die eine Ansicht und gegen die andere noch bündiger machen.

1984) Wenn sonach ein Contact-Physiker sagte, es seyen nur die stärksten Säuren, welche die Metalle negativ machten, und darum sey dieß der Fall bei Salpetersäure und Schwefelsäure (1977. 1978), nicht aber bei Salzsäure und Kali (1980. 1981), so ist das folgende Resultat die Antwort darauf. Eisen in *verdünnter Salpetersäure*, bestehend aus einem Volum starker Säure und zwanzig Wasser, ist *positiv* gegen Eisen in starker Säure oder in einer Mischung von einem Volum starker Säure mit einem, oder mit drei und selbst mit fünf Volumen Wasser. Auch Silber ist in der schwächsten dieser Säuren positiv gegen Silber in einer der vier concentrirten.

1985) Oder wenn man, die Hinstellung dieser Resultate abändernd, sagte, die Verdünnung der Säure an dem einen Contact strebe *immer* dahin, diesem eine gewisse, *verhältnißmäßige* elektromotorische Kraft zu geben, und daher komme diese Kraft in Thätigkeit, sobald man an der einen Seite mehr als an der anderen verdünne: wie geschähe es denn, daß der Effect der Verdünnung bei Salzsäure und Kalilösung der umgekehrte von dem ist, der bei Salpetersäure und Eisen oder Silber eintritt (1977. 1984). Oder wenn man, um *diese Schwierigkeit* zu vermeiden, annähme, daß jeder Electrolyt für sich betrachtet werden müsse, die Salpetersäure für sich und die Salzsäure für sich, damit jede, in der Richtung der durch die Verdünnung bewirkten Veränderung, verschieden sey: wie lassen sich denn die folgenden Resultate mit einer einzelnen Säure erklären?

1986) Ich bereitete mir vier Salpetersäuren, *A* eine sehr starke, *B* aus einem Volum von *A* und einem Volum Wasser, *C* aus einem Volum von *A* und drei Volumen Wasser, *D* aus einem Volum von *A* und zwanzig Volumen Wasser. Mit diesen Säuren und einem Me-

talle experimentireud, fand ich, dafs Kupfer in *C* positiv gegen Kupfer in *A* oder *D* war. Es war nicht der *erste* Zusatz des Wassers zu der starken Säure, welche diese sonderbare Erscheinung hervorbrachte, denn Kupfer in der *B*-Säure war positiv gegen Kupfer in der starken *A*-Säure, allein negativ gegen die schwache *D*-Säure. Die Negativität dieses Metalls in der stärkeren Salpetersäure hängt also nicht von deren Concentrationsgrad ab.

1987) Blei bietet dieselben schönen Erscheinungen dar. In der *C*-Säure ist es positiv gegen Blei in der *A*- oder der *B*-Säure; in der *B*-Säure ist es positiv gegen Blei in der stärksten und negativ gegen Blei in der schwächsten Säure.

1988) Ich nahm auch drei Schwefelsäuren, *E* starkes Vitriolöl, *F* aus einem Volum von *E* und zwei Volumen Wasser, *G* aus einem Volum von *E* und zwanzig Volumen Wasser.

Blei in *F* war gut *negativ* gegen Blei in *E* oder *G*. Auch Kupfer in *F* war negativ gegen Kupfer in *E* oder *G*; allein in geringerem Grade. So haben wir also zwei Fälle, in denen ein Metall in Säuren von gewisser Stärke *negativ* ist gegen dasselbe Metall in derselben, aber schwächeren oder stärkeren Säure. Zuletzt gebrauchte ich Platindrähte in allen diesen Fällen, um die aus der Verbindung der Säure mit dem Wasser entspringende Störung zu vermeiden (1973); allein die Resultate waren dann sogleich Null, zeigend, dafs die Erscheinungen nicht so erklärt werden konnten.

1989) Um die Verwicklung noch verwickelter für die Contacttheorie zu machen, haben wir fernere Beispiele, wo bei derselben Säure im concentrirten und verdünnten Zustand einige Metalle positiv sind in der starken Säure, und andere in der schwachen. So war Zinn in der stärksten Schwefelsäure *E* (1988) positiv gegen Zinn in der mäfsigen *F*- und schwachen *G*-Säure; und

Zinn in der mäßigen Säure  $F$  war positiv gegen Zinn in  $G$ . Eisen dagegen war in der starken Säure  $E$  negativ gegen Eisen in den schwächeren Säuren  $F$  und  $G$ , und in der mittleren Säure  $F$  war es negativ gegen dasselbe Metall in  $G$ .

1990) Um deutlicher einzusehen, was die Contacttheorie hier zu thun habe, will ich den Fall durch eine Figur erläutern. Es sey Fig. 13 eine Kette von Metall und Schwefelsäure. Ist  $A$  ein Bogen von Kupfer oder Eisen und  $BC$  starkes Vitriolöl, so wird kein Strom statthaben, auch wenn  $BC$  schwache Säure ist, wird dieß der Fall seyn; wenn aber bei  $B$  starke und bei  $C$  schwache Säure, wird ein Strom durch  $ACB$  kreisen. Ist das Metall  $A$  Silber, so ist es eben so indifferent gegen starke und gegen schwache Säure als Eisen, in Bezug auf Erzeugung eines Stroms; allein überdieß ist es indifferent mit starker Säure bei  $B$  und schwacher bei  $C$ . Wenn nun die Verdünnung des Elektrolyten an einer Stelle, z. B.  $C$ , die elektromotorische Contactkraft daselbst, bei Anwesenheit von Eisen oder Kupfer, so erhöht hat, daß der durch Versuch gefundene Strom erzeugt wird, so müßte man doch (übereinstimmend mit einer vernünftigen Beschränkung der Voraussetzungen bei der Contacttheorie) erwarten, daß Silber dieselbe Wirkung gebe; allein es war keine vorhanden. Besteht das Metall  $A$  aus Blei oder Zinn, so wird die Schwierigkeit noch größer; denn wiewohl bei starker oder schwacher Säure für sich kein Strom vorhanden ist, so entsteht doch einer auf Verdünnung bei  $C$ ; allein nun muß man voraussetzen, daß Verdünnung die Contactkraft nicht *verstärke*, sondern *schwäche*, denn der Strom hat umgekehrte Richtung.

1991) Diese successiven Veränderungen können auch nicht einer von der *Ordnung der Metalle* abhängigen allmäligen Progression in dem Effect der Verdünnung zugeschrieben werden. Denn gesetzt, Verdünnung wäre



für die elektromotorische Kraft des Contacts einer Säure mit einem Metall *günstiger* in *dem Maafse*, als die Metalle in einer gewissen Ordnung, z. B. der ihrer Wirksamkeit in der Volta'schen Säule, ständen, so würde zwar eine solche Annahme die stufenweise Abnahme des Effects vom Eisen zum Kupfer, und vom Kupfer zum Silber, zu erklären scheinen; allein man würde nicht erwarten, daß die umgekehrten oder die an der andern Seite von Null liegenden Effecte erscheinen, wenn man zu solchen Metallen, wie Blei und Zinn (1979. 1989) zurückgeht, vielmehr diese beim Platin und Gold vermuthen, die indess keine Resultate der Art geben (1976. 1988). Um die Verwicklung noch mehr zu erhöhen, scheint es, nach dem, was zuvor angegeben wurde, daß bei einem Wechsel der *Säuren* die Ordnung wieder verändert werden müßte (1981), ja, daß bei derselben Säure, bei bloßer Veränderung des Verhältnisses der Verdünnung, eine solche Veränderung in der Ordnung vorgenommen werden müßte (1986. 1988).

1992) So erhellt demnach, wie zuvor bemerkt (1982), daß die Theorie der elektromotorischen Contactkraft, wenn sie auf die Thatsachen angewandt werden soll, sich nach jeder Aenderung der chemischen Action biegen und schmiegen muß; und überdies zeigen sich, bei jeglicher Varietät von chemischer Action, activer oder inactiver, in keinem Fall Erscheinungen, die von activer Ausübung chemischer Kraft unabhängig wären.

1993) Da Verdünnung und Concentration auf die Beziehung verschiedener Theile desselben Metalls zu einer Säure so mächtig einwirkt, indem sie den einen Theil entweder positiv oder negativ gegen den andern macht, so hielt ich es für wahrscheinlich, daß eine bloße Aenderung in der Concentration des Elektrolyten die Ordnung, welche die Metalle in Säuren oder anderen Lösungen von gleichmäfsiger Concentration befolgen, verändern könnte. Ich schritt daher zu Versuchen über die-

sen Gegenstand, indem ich zwei Metalle, Zinn und Blei, durch das Galvanometer combinirte (1915), die elektrolytische Lösung in die Röhre No. 1 that, stark in den einen, und schwach in den andern Schenkel, die Drähte gleichzeitig eintauchte, Zinn in die starke, Blei in die schwache Lösung, und, nach Beobachtung des Effects, die Drähte wieder säuberte, die Flüssigkeit wieder vorrichtete und die Drähte wieder eintauchte, das Zinn in der schwachen, das Blei in der starken Lösung. Schon De la Rive hat angegeben <sup>1)</sup>, dafs bei Anwendung starker und schwacher Schwefelsäure Umkehrungen vorkommen. Ich konnte dieselben nicht erhalten, wenn dafür gesorgt war, die Wirkung der einhüllenden Flüssigkeit zu vermeiden (1918). Im Allgemeinen ist jedoch die Angabe richtig, wenn man sie auf eine andere Säure anwendet, und ich glaube der Beweis ist in Bezug auf die grofse Frage vom Contact oder chemischer Action sehr wichtig.

1994) *Zwei Metalle in starker und schwacher Kalilösung.* — Zink war positiv gegen Zinn, Kadmium oder Blei, es mochte in der starken oder schwachen Lösung seyn. Zinn war positiv gegen Kadmium, sowohl in schwacher als starker Lösung. Kadmium war positiv gegen Blei, in beiden Fällen, am meisten jedoch in starkem Alkali. So brachte also zwar die Concentration der Lösung *Unterschiede im Grade* aber keine *Umkehrung* in der Ordnung der Metalle hervor.

1995) *Zwei Metalle in schwacher und starker Schwefelsäure.* — Kadmium war positiv gegen Eisen und Zinn in beiden Fällen. Zinn war auch positiv gegen Eisen, Kupfer und Silber; und Eisen war positiv gegen Kupfer und Silber, auf welcher Seite die Metalle auch seyn mochten. So konnte keins der geprüften Metalle dahin gebracht werden, eine andere Stelle einzunehmen, als es in der Säure von gleichmäfsiger Stärke besafs. Jedoch

1) *Ann. de chim.* 1828, XXXVII p. 240.

fauden sich große Unterschiede in dem Grade; so war Eisen in starker Säure nur wenig positiv gegen Silber in schwacher Säure; allein in schwacher Säure war Eisen sehr positiv gegen Silber in starker Säure. Gewöhnlich war das sogenannte positive Metall am positivsten in der schwachen Säure; doch war dies nicht der Fall mit Blei, Zinn und Zink.

1996) *Zwei Metalle in schwacher und starker Salpetersäure.* — Hier brachte die Concentration der Säure eine so große Veränderung hervor, daß nicht bloß Unterschiede im Grade, sondern auch die auffallendsten Umkehrungen in der Ordnung der Metalle eintreten. Wenn z. B. Eisen und Silber sich in der Röhre No. 2 befanden, so war das Metall in der schwachen Säure, was für eins es auch seyn mochte, immer positiv gegen das in der starken. Man braucht nur das eine zu heben und das andere zu senken, um jegliches nach Belieben positiv zu machen (1975). Kupfer in der schwachen Säure war positiv gegen Silber, Eisen, Blei oder Zinn in starker Säure. Eisen in schwacher Säure war positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Zink oder Zinn in starker Säure. Blei in schwacher Säure war positiv gegen Kupfer, Silber, Zinn, Kadmium, Zink und Eisen in starker Säure. Silber in schwacher Säure war positiv gegen Eisen, Blei, Kupfer und, obwohl schwach, selbst gegen Zinn in starker Säure. Zinn in schwacher Säure war positiv gegen Kupfer, Blei, Eisen, Zink und Silber, und entweder neutral oder wenig positiv gegen Kadmium in starker Säure. Kadmium in schwacher Säure ist, wie sich erwarten liefs, sehr positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Eisen, Zinn und, obwohl mäfsig, gegen Zink in starker Säure. In der starken Säure ist das Kadmium schwach positiv gegen Silber, Kupfer und Eisen in schwacher Säure. Zink in schwacher Säure ist sehr positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Eisen Zinn und Kadmium in starker Säure; in star-



ker Säure ist es etwas positiv gegen Silber und Kupfer in schwacher Säure.

1997) So erfolgen demnach in Ketten mit dieser Säure, blofs vermöge der Verdünnung derselben, wundervolle Umkehrungen in der Reihe der Metalle, so dafs von den fünf Metallen: Silber, Kupfer, Eisen, Blei und Zinn, ein jedes positiv oder negativ gegen die andern gemacht werden kann, ausgenommen Silber positiv gegen Kupfer. Die Ordnung dieser fünf Metalle kann demnach in derselben Säure blofs durch die Verdünnung auf hundertfältige Weise verändert werden.

1998) Gleiches gilt von den beiden Gruppen aus vier Metallen: Zink, Zinn, Kadmium, Blei, und Zink, Zinn, Eisen und Blei. Jedes Metall kann, durch Verdünnung der Säure, positiv oder negativ gegen die drei andern derselben Gruppe gemacht werden.

---

1999) Allein die Beispiele von Veränderungen lassen sich rücksichtlich der widerstreitenden Theorien noch mehr verstärken als bisher; denn man kann *dieselben* Metalle in *derselben* Säure von *derselben Stärke an beiden Seiten* in ihrer Ordnung versetzen, so wie die chemische Action der Säure auf jedes besondere Metall durch Verdünnung in gröfserem oder geringerem Grade abgeändert wird.

2000) Eine Volta'sche Combination von Eisen und Silber wurde, mit beiden Metallen zugleich, in dieselbe starke Salpetersäure getaucht. Im ersten Augenblick war das Eisen positiv, im Moment hernach wurde das Silber positiv und blieb es. Eine ähnliche Combination von Eisen und Silber wurde in schwache Salpetersäure getaucht; das Eisen war sogleich positiv und blieb es. Mit Eisen und Kupfer wurden dieselben Resultate erhalten.

2001) Diefs sind also Fälle *letzlich* eintretender Um-

kehrungen dieser Art (1999); allein da das Eisen kurz nach seiner Eintauchung in die starke Salpetersäure einen Zustand erlangt, welchen es wahrscheinlich in der schwachen Säure nicht annimmt (1843. 1951. 2033), und man sagen kann, die Wirkung auf das Eisen in seinen *gewöhnlichen* Zustand gehe dahin, es, sowohl in starker als schwacher Säure, positiv gegen Silber und Kupfer zu machen, so wollen wir nicht auf diese Thatsache pochen, sondern uns nach andern Metallen umsehen.

2002) Bei Combination von *Silber* und *Nickel* in schwacher Salpetersäure war das Nickel positiv; in starker war das Nickel im ersten Moment auch noch positiv; allein zuletzt ward das Silber positiv. Das Nickel verlor seine Ueberlegenheit durch den Einfluß der einhüllenden Schicht (1918). Wegen dieses Umstandes, der leicht übersehen werden kann, erfüllt dieser Fall nicht die (1999) aufgestellte Bedingung.

2003) *Kupfer* und *Nickel*, in starke Salpetersäure getaucht, ergaben im ersten Moment das Kupfer positiv. Bei Kupfer und Nickel in verdünnter Salpetersäure war das Nickel schwach, doch deutlich positiv gegen Kupfer. Bei *Zink* und *Kadmium* in starker Salpetersäure war das Kadmium stark positiv gegen Zink; in verdünnter Salpetersäure war dagegen das Zink sehr positiv gegen Kadmium. Diese Fälle halte ich für sehr schön und untadelhaft (1999).

---

2004) So liefert die Salpetersäure, wenn sie als elektrolytischer Leiter in Volta'schen Ketten angewandt wird, eine höchst wundervolle Mannigfaltigkeit von Erscheinungen, und ihre Verschiedenheit, in den Verdünnungs-Erscheinungen, von Schwefelsäure (1995) oder Kali (1994), verbunden mit vielen früheren Thatsachen und Argumenten, strebt zu zeigen, daß die elektromotorische Kraft in einer Kette nicht hervorgeht aus einer allgemeinen

Kraft, welche den Körpern mehr klassenweise, denn als Individuen angehörte, und die für die Contactkraft angenommene Einfachheit besäße, sondern aus einer, welche alle die *bekannt*en Verschiedenartigkeiten der chemischen Kraft besitzt.

2005) Die Thatsache, daß von vier oder, fünf Metallen ein jedes, selbst Silber und Zinn, die doch so verschieden sind, positiv oder negativ gegen die übrigen gemacht werden kann (1997. 1998) scheint mir die Wahrscheinlichkeit auszuschließen, daß der Contact dieser Metalle irgend einen Antheil daran habe, und wenn dem so ist, so kann er auch in keiner andern Combination wirksam seyn, und was in dieser Beziehung aus früheren Versuchen gefolgert worden (1829. 1833) wird durch die gegenwärtigen bestätigt.

2006) Oder wenn man die Scene verändert und sagt, es sey der *Contact* der Säuren oder Lösungen, die, durch Verdünnung an der einen Seite, diese mannigfaltigen Veränderungen hervorbringen (1874. 1982. 1991. 2014): wie *äußerst unwahrscheinlich* müßte dann ein solcher Contact für die zahlreiche Klasse von starren Leitern seyn (1869. 1867): und, um der Voraussetzung einen Schein von Stütze zu geben, wo ist ein Fall, daß solcher Contact (gesondert von chemischer Kraft) solche Ströme hervorbringe?

2007) Daß durch die bloße Verdünnung an der einen Seite keine Aenderung der Contactkraft erfolge (2006), zeigt sich auch, wenn man eine solche Veränderung macht; allein Metalle anwendet, die in dem angewandten Elektrolyten unwirksam sind. Wenn z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure an der einen Seite verdünnt, und die starke oder schwache Seite durch Platin oder Gold (1976) verknüpft werden, so ist kein Strom merklich, oder ein so schwacher, daß er nicht zu beachten ist.

2008) Einen noch strengeren Beweis liefert folgendes Resultat. Ich füllte die Röhre Fig. 11 (1972) von



*A* bis *m* mit starker Lösung von gelben Schwefelkalium (1812) und von *m* bis *B* mit einem Gemisch von einem Volum der starken Lösung und sechs Volumen Wasser. Die Enden wurden dann mit Platin oder Eisen in verschiedener Weise verknüpft; und wenn man sie gegen den Effect der ersten Eintauchung schützte, auch die erste kurze Negativität des Eisens (2049) aufser Acht liefs, waren die Effecte folgende. Als Platin sich in *A* und *B* befand, war das in *A* oder der starken Lösung sehr schwach positiv, eine bleibende Ablenkung von 2° hervorbringend. Mit Eisen in *A* und *B* wurde dasselbe Resultat erhalten. Platin in *A* und Eisen in *B* machte das Platin positiv gegen das Eisen, etwa 2°. Nicht also blofs der Contact zwischen Eisen und Platin bedeutete nichts, sondern auch der Contact der starken und schwachen Lösung dieses Elektrolyten mit Eisen oder Platin war unwirksam einen Strom zu erregen. Der Strom war constant, aber sehr schwach, und entsprach offenbar der gegenseitigen Lage der starken und schwachen Lösung; wahrscheinlich rührt er von deren allmäligen Vermischung her.

2009) Die Resultate bei der Verdünnung eines Elektrolyten, der fähig ist, auf die mit ihm zur Bildung einer Volta'schen Kette angewandten Metalle zu wirken, können in einigen Fällen davon abhängen, dafs die Säure ein besserer Elektrolyt wird. Es scheint und läfst sich nach der chemischen Theorie erwarten, dafs jeglicher Umstand, der die Flüssigkeit zum kräftigeren chemischen Agens und besseren Elektrolyten macht (was letzteres eine rein chemische und keine Contact-Relation ist), die Entstehung eines bestimmten Stroms begünstigt. Was auch die Ursache der Verdünnungswirkung sey, so zeigen doch die Resultate, wie werthvoll die Volta'sche Kette als Erforscherin der Natur der chemischen Verwandtschaft ist (1959).

VI. Verschiedenheiten in der Reihenfolge der metallischen Elemente der Volta'schen Ketten.

2010) Eine andere Klasse experimenteller Beweise in Betreff der großen Frage über den Ursprung der Kraft in der Volta'schen Batterie liefert die Betrachtung der verschiedenen Reihenfolge, in welcher die Metalle als Elektromotore erscheinen, wenn sie mit verschiedenen erregenden Elektrolyten verknüpft werden. Die Metalle werden gewöhnlich in eine gewisse Reihe gestellt, und man pflegt zu sagen, daß in solcher Reihe ein jedes Metall gegen alle darüberstehenden negativ und gegen alle darunter befindlichen positiv sey, wie wenn (und in der That man ist davon überzeugt) sie eine gewisse directe Kraft mit einander besitzen. Allein i. J. 1812 hat Davy Umkehrungen dieser Reihe beim Eisen und Kupfer nachgewiesen (943) <sup>1)</sup>, und i. J. 1828 zeigte De la Rive viele Umkehrungen in verschiedenen Fällen (1877) <sup>2)</sup>, namentlich einen starken Gegensatz in der Reihenfolge gewisser Metalle in starker und verdünnter Salpetersäure <sup>3)</sup>, auch bestätigte er Marianini's Resultat auf's Deutlichste, indem er sagt, jede Reihenfolge gelte nur für die zu den Versuchen angewandte Flüssigkeit <sup>4)</sup>.

2011) Ich habe diesen Gegenstand bei mehren Lösungen verfolgt, mit Beachtung der zuvor angeführten Vorsichtsmaßregeln (1917 etc.), und finde, daß keine einfache Reihenfolge der bezeichneten Art haltbar ist. So ist, in starker Salpetersäure, Nickel negativ gegen Antimon und Wismuth, in verdünnter Salpetersäure aber positiv gegen beide. In starker Salzsäure ist es positiv gegen Antimon und negativ gegen Wismuth; in verdünnter

1) *Elements of chemical philosophy*, p. 149.

2) *Annales de chimie*, 1828, XXXVII. p. 292.

3) *Ibid.* p. 235.

4) *Ibid.* p. 243.

ter Schwefelsäure positiv gegen Antimon und Wismuth; in Kalilösung negativ gegen Wismuth und Antimon; in farbloser und in gelber Schwefelkaliumlösung sehr negativ gegen Wismuth und Antimon.

2012) Zur fernerer Erläuterung dieses Gegenstandes gebe ich hier die Reihenfolge von zehn Metallen in sieben Lösungen.

Verdünnte Salpetersäure.	Verdünnte Schwefelsäure	Salzsäure.	Starke Salpetersäure.
1) Silber	1) Silber	3) Antimon	5) Nickel
2) Kupfer	2) Kupfer	1) Silber	1) Silber
3) Antimon	3) Antimon	5) Nickel	3) Antimon
4) Wismuth	4) Wismuth	4) Wismuth	2) Kupfer
5) Nickel	5) Nickel	2) Kupfer	4) Wismuth
6) Eisen	6) Eisen	6) Eisen	6) Eisen
7) Zinn	8) Blei	8) Blei	7) Zinn
8) Blei	7) Zinn	7) Zinn	8) Blei
9) Kadmium	9) Kadmium	9) Kadmium	10) Zink
10) Zink	10) Zink	10) Zink	9) Kadmium

Acetkallilösung.	Farblose Schwefelkalium-Lösung.	Gelbe Schwefelkalium-Lösung.
1) Silber	6) Eisen	6) Eisen
5) Nickel	5) Nickel	5) Nickel
2) Kupfer	4) Wismuth	4) Wismuth
6) Eisen	8) Blei	3) Antimon
4) Wismuth	1) Silber	8) Blei
8) Blei	3) Antimon	1) Silber
3) Antimon	7) Zinn	7) Zinn
9) Kadmium	2) Kupfer	9) Kadmium
7) Zinn	10) Zink	2) Kupfer
10) Zink	9) Kadmium	10) Zink

2013 Die verdünnte Salpetersäure bestand aus einem Volum starker Säure und sieben Volumen Wasser; die verdünnte Schwefeläure aus einem Volum starker Säure und einem Volum Wasser. Die starke Salpetersäure war rein und vom spec. Gewicht 1,48. Starke und schwa-



schwache Kalilösung gaben dieselbe Ordnung. Das gelbe Schwefelkalium bestand aus einem Volum starker Lösung (1812) und fünf Volumen Wasser. Die Metalle sind nach der Ordnung numerirt, welche sie in der verdünnten Salpetersäure befolgen, um durch den Vergleich dieser Zahlen in den andern Kolonnen zu zeigen, wie stark sie von dieser gemeinlich angenommenen Ordnung abweichen. Eisen ist mit eingeschlossen, aber nur in seinem gewöhnlichen Zustand. Die für dasselbe in Salpetersäure angegebene Stelle ist die, welche es bei erster Eintauchung besitzt, nicht die, welche es späterhin erlangt.

2014) Die Versetzungen scheinen höchst aufserordentlich, so aufserordentlich, wie die durch Verdünnung erfolgenden (2005). Sie zeigen, dafs für flüssige Leiter, oder selbst für Säuren, Alkalien u. s. w., als besondere Klassen solcher Leiter, abgesehen von deren rein chemischen Beziehungen, keine allgemeine Regel (*general ruling influence*) vorhanden ist. Wie kann aber die Contacttheorie diese Resultate erklären? Um solchen Thatsachen zu begegnen (*meet*) mufs sie sich in der ungewöhnlichsten Weise schmiegen, allen Windungen der Schnur von Thatsachen folgen (1874. 1956. 1992. 2006. 2063), und dennoch kann sie niemals einen Fall zeigen, wo durch Contact allein, d. h. ohne chemische Action, ein Strom erzeugt wird.

2015) Wie einfach repräsentirt andererseits die chemische Theorie von der Erregung des Stroms die Thatsachen; so weit wir sie bis jetzt verfolgen können gehen sie Hand in Hand. Ohne chemische Action ist kein Strom; während der Einfluß der strengsten Fälle von *Contact*, wie von Silber und Zinn mit einander (1997), nichts bedeutet in dem Resultat. Zur ferneren Bestätigung steigt nicht, sondern sinkt die durch den Contact der Körper erzeugte erregende Kraft, so wie die chemischen Actionen abnehmen oder sich erschöpfen. Das erfolgende

Resultat ist in der Wirkung der erzeugten einhüllenden Flüssigkeit deutlich sichtbar (1918. 1953. 1966.).

2016) Sonach sollte, wie schon De la Rive gesagt, jede Reihfolge der Metalle, nur für die angewandte erregende Flüssigkeit construiert werden. Ferner sollte ein Nullpunkt in der Reihe angegeben werden; denn da die elektromotorische Kraft sowohl an der Anode als an der Kathode (2040. 2052), als an beiden liegen kann, so müßte diejenige Substanz (wenn es eine giebt) welche durchaus ohne erregende Kraft ist, den Nullpunkt bilden. Folgende Reihe von einigen Metallen und anderen Substanzen, in Bezug auf Salzsäure, kann als Erläuterung dienen:

{ *Bleihyperoxyd*  
 { *Manganhyperoxyd*  
 { *Eisenoxyd*  
 GRAPHIT  
 Rhodium  
 Platin  
 Gold  
 Antimon  
 Silber  
 Kupfer  
 Zink.

Hierin ist Graphit die neutrale Substanz. Die mit schrägen Lettern angeführten Substanzen sind thätig an der Kathode, die mit stehenden Lettern sind es an der Anode. Die oberen sind daher negativ gegen die unteren. Um solche Reihen so vollständig zu machen als im Kurzen erforderlich seyn wird, müßten Zahlen, welche vom Nullpunkt abgerechnet, die relative erregende Kraft ausdrückten, den Substanzen hinzugefügt werden.

(Schluß im nächsten Heft.)

III. *Siebenzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektrizität;  
von Michael Faraday.*

(Schluss von S. 498.)

VII. *Wirksame Volta'sche Ketten und Batterien ohne Metallcontact.*

2017) **E**s giebt Fälle in Ueberflus von Erzeugung elektrischer Ströme durch rein chemische Action, aber keinen einzigen unzweifelhaften von Entstehung solcher Ströme durch Contact. Da, meiner Ansicht nach, die grofse Frage gegenwärtig mehr durch das Gewicht von Thatsachen als durch blofse philosophische Schlussfolgerungen (1799) beseitigt werden mufs, so will ich hier einige Beobachtungen und Thatsachen hinzufügen, um die grofse Anzahl und Beweiskraft dieser Fälle darzutun. In der achten Reihe dieser Untersuchungen (April 1834) <sup>1)</sup> gab ich den ersten, mir bekannten Versuch, wo, in einer einfachen Kette, durch chemische Action, ohne irgend ein Metallcontact, ein elektrischer Strom und eine Zersetzung in Distanz hervorgebracht wurde (880 etc.). Ich zeigte ferner, dafs, wenn ein Plattenpaar von Zink und Platin an dem einen Ende durch Salpeter - Schwefelsäure (880), oder Kalilösung (884), oder, in einigen Fällen, selbst durch Kochsalzlösung (885) erregt wird, sich am anderen Ende die Zersetzung von gelöstem Jodkalium (900), Zinnchlorür (901), schwefelsaurem Natron, Salzsäure und salpetersaurem Silber (906), oder von geschmolzenem Salpeter, Chlorsilber, Chlorblei und Jodblei (902. 906) bewirken lasse, ohne dafs dabei ein Metallcontact stattfindet.

1) *Phil. Transact. f. 1834 p. 426. (Ann. Bd. XXXV S. 3.)*



2018) Ich will nun neue Fälle anführen, und zuerst die bereits erwähnten, wo die Wirkung von ein Wenig verdünnter Säure einen Strom erzeugt, der Schwefelkaliumlösung (1831), oder grüne salpetrige Säure (1844), oder Aetzkalilösung (1854) durchläuft; denn hiebei war kein Metallcontact gestattet, und chemische Action war die offenbare und einzige Ursache der erzeugten Ströme.

2019) Die folgende Tafel enthält Fälle von ähnlicher Volta'scher Action, die durch chemische Action, ohne Metallcontact, erzeugt ist. Jede Zeile enthält die vier Substanzen, welche die Kette bilden, und sie sind so angeordnet, daß sie die Richtung des Stroms angeben, welche immer von der Linken zur Rechten durch die Körper, wie sie dastehen, ging. Alle diese Combinationen bewirken Zersetzungen, und es sind nur einige von denen, die sich im Laufe der Untersuchung darboten.

2020) [Die Buchstaben, durch welche hier, Kürze halber, die Metalle bezeichnet wurden, haben folgende Bedeutung: *E* Eisen, *Z* Zink, *B* Blei, *C* Kadmium, *K* Kupfer, *S* Silber, *Zn* Zinn, *P* Platin.]

<i>E</i>	Verdünnte Salpeters.	<i>P</i>	Schwefelkalium (1812)	Voller Strom
<i>E</i>	dito dito	<i>P</i>	Rothe Salpeters.	dito dito
<i>E</i>	dito dito	<i>P</i>	Blasse Salpeters. stark.	Gut
<i>E</i>	dito dito	<i>P</i>	Grüne salpetr. S.	Sehr kräftig
<i>E</i>	dito dito	<i>P</i>	Jodkalium	Voller Strom
<i>E</i>	dito Schwefels.	<i>P</i>	Schwefelkalium	dito dito
<i>E</i>	- Schwefels.	<i>P</i>	Rothe Salpeters.	Gut
<i>E</i>	Salzsäure	<i>P</i>	Grüne salpetr. S.	Sehr stark
<i>E</i>	Verdünnte Salzs.	<i>P</i>	Rothe Salpeters.	Gut
<i>F</i>	dito dito	<i>P</i>	Schwefelkalium	Gut
<i>E</i>	Kochsalz	<i>P</i>	Grüne salpetr. S.	Sehr stark
<i>E</i>	Gemein. Wasser	<i>P</i>	dito dito	Gut
<i>Z</i>	Verdünnte Salpeters.	<i>P</i>	Jodkalium	Gut
<i>Z</i>	Salzsäure	<i>P</i>	dito	Gut
<i>C</i>	Verdünnte Salpeters.	<i>P</i>	dito	Gut
<i>C</i>	Salzsäure	<i>P</i>	dito	Gut
<i>B</i>	Verdünnte Salpeters.	<i>P</i>	dito	Gut
<i>B</i>	Salzsäure	<i>P</i>	dito	Gut
<i>K</i>	Verdünnte Salpeters.	<i>P</i>	dito	
<i>K</i>	Salzsäure	<i>P</i>	dito	
<i>B</i>	Starke Schwefels.	<i>E</i>	Verdünnte Schwefels.	Stark
<i>Zn</i>	dito dito	<i>E</i>	dito dito	Stark
<i>K</i>	Schwefelkalium	<i>E</i>	Verdünnte Salpeters.	Kräftig
<i>K</i>	dito dito	<i>E</i>	Jodkalium	
<i>K</i>	Starke Salpeters.	<i>E</i>	Verdünnte Salpeters.	Sehr stark

<b>K</b>	Starke Salpeters.	<b>E</b>	Jodkalium	
<b>S</b>	dito dito	<b>E</b>	Verdünnte Salpeters.	Stark
<b>S</b>	dito dito	<b>E</b>	Jodkalium	Gut
<b>S</b>	Schwefelkalium	<b>E</b>	Verdünnte Salpeters.	Stark
<b>Zn</b>	Starke Schwefels.	<b>K</b>	dito Schwefels.	

2021) Es scheint mir wahrscheinlich, daß jede der sehr vielen Combinationen, welche aus der folgenden Tafel gebildet werden können, wenn man aus jeder Kolumne eine Substanz nimmt und sie gemäß der Reihenfolge der Kolumnen anordnet, einen Strom ohne Metallcontact geben werde, und einige dieser Ströme sehr kräftig seyn werden.

Rhodium	} Starke salpetrige Säure oder starke Schwefelka- liumlösung	} Eisen	Verdünnte Salpeters.
Gold			dito Schwefels.
Platin			Salzsäure
Palladium			Gelöste Pflanzensäuren
Silber			Jodkalium
Nickel			Jodzink
Kupfer			Kochsalzlösung
Blei			Viele Metalllösungen
Zinn			
Zink			
Kadmium			

2022) Diesen Fällen müssen noch die vielen hinzugerechnet werden, wo Ein Metall in Einer Säure einen Strom giebt, wenn die eine Seite erhitzt wird (1942 etc.); auch die, wo Ein Metall in starker und schwacher Säure einen Strom liefert (1977 etc.).

2023) In den Fällen, wo, durch Verdünnung der Säure, ein Metall positiv oder negativ gegen ein anderes gemacht werden kann (1996 etc.), muß die eine Hälfte der Resultate den obigen hinzugezählt werden, es sey denn sie wären zu stark. Denn statt zu beweisen, daß chemische Action einen Strom ohne Contact erzeugen kann, gehen sie so weit, daß sie eine gänzliche Mifsachtung (*disregard*) desselben darthun, eine Stromerzeugung gegen die Contactkraft eben so leicht als mit derselben.

2024) Dafs es leicht sey, Batterien ohne Metallcontact zu construiren, zeigte Sir Humphry Davy i. J. 1801, als er verschiedene wirksame Ketten mit Einem Metall beschrieb <sup>1</sup>). In späterer Zeit construirte Zamboni eine Säule aus Einem Metall und Einer Flüssigkeit, bei welcher der einzige Unterschied in der Gröfse des Contacts der beiden Flächen bestand <sup>2</sup>). Die folgenden Fälle, die blofs von der Wirkung der Verdünnung abhängen, können diesen hinzugezählt werden.

2025) Es seyen *ab, ab, ab*, Fig. 14 Taf. III (Band LII) Röhren oder andere Gefäße, die in dem Theile *a* starke Salpetersäure oder Schwefelsäure, und in dem Theil *b* verdünnte Säure derselben Art enthalten, und die verbunden sind durch Drähte, Stäbe oder Platten von nur Einem Metall, bestehend aus Kupfer, Eisen, Silber, Zinn, Blei oder einem derjenigen Metalle, welche durch einen Unterschied in der Verdünnung der Säure positiv und negativ werden (1979 etc.). Solch eine Anordnung wird eine wirksame Batterie geben.

2026) Bei Anwendung von Schwefelsäure und Eisen geht der entstandene Strom, durch den abgebildeten Theil, in der einen Richtung z. B. in der  $\leftarrow$ ; ist aber Zinn das Metall, so hat der Strom die entgegengesetzte Richtung  $\rightarrow$ .

2027) Starke und schwache Kalilösung, mit einem einzelnen Metall, als Zink, Blei, Kupfer, Zinn und Cadmium (1981) angewandt, liefern eine ähnliche Batterie.

2028) Ist die Anordnung so wie in Fig. 15, dafs die Gefäße 1, 3, 5 etc. starke Schwefelsäure und die Gefäße 2, 4, 6 etc. verdünnte Schwefelsäure enthalten, und bestehen *a, a, a* aus Zinn, *b, b, b* aus Eisen (1979),

1) *Phil. Transact.* p. 397. Auch *Journ. of the Royal Institut.*, 1802, p. 51; und *Nicholson's Journ. 8vo*, Vol. I p. 144.

2) *Quarterly Journ. of Science*, VIII. p. 177; oder *Ann. de chim.* (1819) XI. p. 190.



so erhält man einen Strom in Richtung des Pfeils. Werden, mit Beibehaltung der Säuren, die Metalle gegen einander vertauscht, oder, mit Beibehaltung der Metalle, die Säuren verwechselt, so hat der Strom die umgekehrte Richtung.

VIII. Betrachtungen über die Hinlänglichkeit der chemischen Action.

2029) Es mangelt also nicht an Fällen, wo chemische Action allein Volta'sche Ströme erzeugt (2017); und wenn wir näher die Correspondenz betrachten, welche zwischen der chemischen Action und dem erzeugten Strome stattfinden muß, so finden wir, daß sie desto genauer wird, je weiter wir sie verfolgen; zur Erläuterung dieses Satzes werden die folgenden Fälle hinreichen.

2030) *Chemische Action entwickelt Electricität.* Dies ist durch Becquerel und De la Rive zum Ueberflufs dargethan. Becquerel's schöne Volta'sche Kette aus Säure und Alkali<sup>1)</sup> ist ein höchst überzeugender Beweis, daß chemische Action überflüssig hinreicht elektrische Erscheinungen hervorzubringen. Eine große Anzahl der in gegenwärtigen Aufsätzen beschriebenen Resultate beweist dasselbe.

2031) *Wo chemische Action vorhanden ist, aber vermindert oder aufgehoben wird, wird auch der elektrische Strom geschwächt oder vernichtet.* — Die Fälle mit Zinn (1882. 1884.), Blei (1885), Wismuth (1895) und Kadmium (1905) in Schwefelkaliumlösung sind vortreffliche Beispiele von der Wahrheit dieses Satzes.

2032) Wenn man ein Stück Körnerzinn (*grain tin*) in starke Salpetersäure taucht, so wird es gewöhnlich keine Einwirkung erleiden, in Folge der Oxydschicht, welche sich auf demselben gebildet hat durch die Hitze, welche

1) *Annal. de chim.* 1827, XXXV. p. 112. *Biblioth. univ.* 1838. XIV. p. 129. 171. [Annal. Bd. XXXVII S. 443, Bd. XXXXII S. 76 und 91; besonders Bd. XXXXVIII S. 19.]

bei dem Procefs der Zerstücklung desselben angewendet wird. Wenn man dann zwei Platindrähte, verbunden mit einem Galvanometer, in die Säure steckt, und einen derselben gegen das Zinnstück drückt, wird kein elektrischer Strom erzeugt. Wenn man hierauf, bei diesem Zustand der Dinge, das Zinn unter der Säure mit einem Glasstab oder einer andern nicht leitenden Substanz, welche die Schicht auf der Oberfläche zu durchbrechen im Stande ist, kratzt, so wirkt die Säure auf das frisch entblöfste Metall und erzeugt einen Strom; allein wegen Bildung von Zinnoxid und Erschöpfung der umgebenden Flüssigkeit (1918) hört die Wirkung nach einigen Augenblicken auf, und damit auch der Strom. Jede Schranke auf der Oberfläche des Zinns ruft dieselbe Reihe von Erscheinungen hervor.

2033) Der Fall mit Eisen in starker Salpetersäure, welche im ersten Momente wirkt, und einen Strom erzeugt (1843. 1951. 2001), durch diesen Vorgang aber so viel von seiner Thätigkeit, der chemischen sowohl wie elektrischen verliert, gehört ebenfalls hieher.

2034) Werden Blei und Zinn in Salzsäure verknüpft, so ist das Blei anfangs positiv gegen das Zinn; dann wird das Zinn positiv und bleibt es. Diesen Wechsel schreibe ich dem Umstand zu, dafs das gebildete Chlorblei zum Theil das Blei einhüllt, und so die Fortdauer der Wirkung verhindert; wogegen das Chlorzinn, da es weit löslicher ist als das Chlorblei, leichter in die Flüssigkeit übergeht, so dafs die Wirkung fort dauert und das Metall bleibend einen positiven Zustand annimmt.

2035) Die schon beim Zinn (1919) und Kadmium (1918) erwähnte Wirkung der einhüllenden Flüssigkeit, einige der Resultate mit zwei Metallen in kalter und heifser Säure (1966), und diejenigen Fälle, wo das Metall in heifser Säure negativ wird gegen dasselbe Metall in kalter Säure (1953 etc.), sind von gleicher Art. Die letzteren lassen sich schön erläutern durch zwei Stücke

Blei in verdünnter Salpetersäure. Läßt man sie eine kurze Zeit darin, so steht die Nadel nahe auf  $0^{\circ}$ ; erhitzt man aber die eine Seite, so wird das Metall daselbst  $20^{\circ}$  oder mehr negativ, und bleibt es, so lange die Hitze unterhalten wird. Beim Erkalten dieser Seite und Erhitzen der andern wird dasjenige Stück Blei, welches zuvor positiv war, negativ, und so fort beliebige Male.

2036) *Wenn die chemische Wirkung sich umkehrt, thut es auch der Strom.* — Diefs zeigt sich in den Fällen, wo zwei Stücke desselben activen Metalls in dieselbe Flüssigkeit getaucht sind. Werden zwei Stücke Silber in starker Salzsäure verknüpft, so ist anfangs das eine und dann das andere positiv, und die Umkehrungen in der Richtung des Stromes geschehen nicht langsam, wie bei einer allmäligen Action, sondern ungemein scharf und plötzlich. Eben so wenn Silber und Kupfer in verdünnter Schwefelkaliumlösung verknüpft werden, ist das Kupfer chemisch wirksam und positiv, und das Silber bleibt blank, bis plötzlich das Kupfer zu wirken aufhört, und das Silber, zum Beweise der bei ihm anfangenden chemischen Wirkung, in einem Augenblick mit Sulphuret überzogen wird, und die Nadel um  $180^{\circ}$  fortspringt. Zwei Stücke von Silber oder von Kupfer in Schwefelkalium bewirken dasselbe.

2037) Nimmt man Metalle, welche in den angewandten Flüssigkeiten unwirksam sind, und erleiden die letzteren während der Zeit durch andere Umstände, als Wärme u. s. w. (1838. 1937), keine Veränderung, so entstehen keine Ströme, und in Folge des keine solche Umkehrungen.

2038) *Wo keine chemische Action ist, wird auch kein Strom erzeugt.* — Diefs ist, wie wohl bekannt, der Fall bei den gewöhnlichen starren Leitern, bei Metallen und anderen Körpern (1867). Es hat sich auch als richtig erwiesen bei Anwendung flüssiger Leiter (Elektrolyte),



allemal, wo diese keine chemische Action ausüben, wiewohl so verschiedenartige Körper, als Säuren, Alkalien und Sulphurete angewandt wurden (1843. 1853. 1825. 1829). Diefs sind sehr schlagende Fälle.

2039) *So wie aber die chemische Action anfängt, tritt auch ein Strom auf.* — Dieser Satz läßt sich durch folgenden Versuch gut erläutern. Man mache eine Vorrichtung, wie in Fig. 16 Taf. III (Bd. LII), lade die beiden Röhren mit derselben reinen, blafsgelben, starken Salpetersäure, verbinde sie durch den Eisendraht *i* und verknüpfe die Platindrähte *p*, *p* mit dem Galvanometer. Der Apparat ist nur eine andere Form der einfachen Vorrichtung Fig. 17, wo, nach Art eines früheren Versuchs (389), zwei Platten, eine von Eisen und eine von Platin, parallel gestellt sind, jedoch getrennt durch einen Tropfen starker Salpetersäure an jedem Ende. In diesem Zustand wird in keinem der Apparate ein Strom erzeugt; setzt man aber bei *b*, Fig. 17, einen Tropfen Wasser hinzu, so beginnt die chemische Action, und es entsteht ein kräftiger Strom, obwohl ohne Metallcontact oder sonstigen Contact. Um diefs bei dem Apparat Fig. 16 zu beobachten, wurde in *b* ein Tropfen Wasser hinzugesetzt. Anfangs gab es keine chemische Action und keinen elektrischen Strom, obwohl Wasser daselbst vorhanden war; der Contact mit dem Wasser bewirkte also nichts. Nun wurden Säure und Wasser mittelst des Endes vom Draht *i* bewegt und mit einander vermischt; in wenigen Momenten trat die chemische Action ein, das Eisen entwickelte Salpetergas am Orte seiner Wirkung, und plötzlich erlangte es daselbst Positivität und erzeugte einen kräftigen elektrischen Strom.

2040) *Wenn die chemische Action, welche einen Strom in der einen Richtung erzeugt hat oder erzeugen konnte, umgekehrt oder vernichtet wird, wird auch der Strom umgekehrt oder vernichtet.*

2041) Diefs ist ein Princip oder Resultat, welches die

chemische Theorie von der Erregung des Voltaismus auf's schlagendste bestätigt und durch viele wichtige Thatsachen erläutert wird. Volta zeigte i. J. 1802 <sup>1)</sup>, dafs krystallisiertes *Manganhyperoxyd* stark negativ ist gegen Zink und ähnliche Metalle, oder, nach seiner Theorie, an dem Contactpunkt, Elektrizität dem Zink giebt. Becquerel untersuchte diesen Gegenstand i. J. 1835 mit Sorgfalt, und kam zu dem Schluss, jedoch sich vorsichtig ausdrückend, dafs die Thatsachen für die Contacttheorie günstig seyen <sup>2)</sup>. Im folgenden Jahre beschäftigte sich De la Rive mit demselben Gegenstand, und zeigte, wenigstens meiner Ueberzeugung nach, dafs das Hyperoxyd eine chemische Veränderung erleidet, Sauerstoff verliert, eine Umwandlung, die vollkommen mit der Richtung des erzeugten Stroms übereinstimmt <sup>3)</sup>.

2042) Das in grüner salpetriger Säure mit Platin verknüpfte Hyperoxyd erzeugt einen Strom und ist negativ gegen das Platin, während es zugleich Sauerstoff abgiebt und die salpetrige Säure in Salpetersäure verwandelt, eine Umänderung, die durch einen chemischen Versuch leicht nachzuweisen ist. In Salpetersäure ist das Oxyd negativ gegen Platin; allein seine Negativität wird sehr erhöht, wenn man ein wenig Alkohol zu der Säure setzt, indem dieser die Reduction der Säure unterstützt. Verknüpft mit Platin in Aetzkalilösung begünstigt ein wenig Alkohol auffallend die Verstärkung des Stroms, aus demselben Grunde. Werden Hyperoxyd und Platin in Schwefelkaliumlösung verknüpft, so ist, wie zu erwarten, ersteres stark negativ.

2043) Im J. 1835 beobachtete Muncke das auffallende Vermögen des Bleihyperoxyds zur Hervorbrin-

1) *Annal. de chimie*, 1802, *XL*. p. 224.

2) *Ibid.* 1835, *LX*. p. 164. 171.

3) *Ibid.* 1836, *LXI*. p. 40; *Biblioth. univ.* 1836, *I*, p. 152. 158. (Annal. Bd. XXXVII S. 225.)

gung ähnlicher Phänomene wie das Manganhyperoxyd <sup>1)</sup>, und diese Thatsache führte De la Rive i. J. 1836 sogleich auf entsprechende Umwandlungen zurück <sup>2)</sup>. Schönbein liess diesen Schluss nicht gelten, und gründete seine Ansicht von »*Tendenzströmen*« auf die von ihm bei diesem Körper beobachteten Erscheinungen, namentlich dessen Unwirksamkeit in Salpetersäure <sup>3)</sup>. Meine eigenen Resultate bestätigen die von De la Rive; denn durch directe Versuche finde ich, dass das Hyperoxyd von Körpern, wie Salpetersäure, eine Einwirkung erleidet. Kali und reine starke Salpetersäure, mit Bleihyperoxyd gekocht, lösen es reichlich unter Bildung von salpetersaurem Bleioxyd. Es wurde Salpetersäure verdünnt und darauf in zwei Theile getheilt. Der eine wurde mit einer Lösung von Schwefelwasserstoffgas geprüft, zeigte aber keine Spur von Blei; der andere wurde mit etwas Bleihyperoxyd (1822) versetzt, eine Stunde lang in gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann filtrirt und auf dieselbe Weise geprüft; es zeigte dann einen reichlichen Bleigehalt.

2044) Das Bleihyperoxyd ist negativ gegen Platin in Lösungen von Kochsalz und Kali, Körpern, von denen man glauben möchte, sie wirkten nicht chemisch auf dasselbe ein. Allein directe Versuche zeigen, dass sie eine hinreichende Wirkung ausüben, um alle Effecte hervorzubringen. Einen ferneren Beweis, dass der Strom der aus diesen Körpern gebildeten Volta'schen Kette chemischen Ursprungs ist, giebt die rasche Abnahme der Kraft des erzeugten Stroms nach dem Moment der ersten Eintauchung.

2045) Die kräftigste Combination aus Bleihyperoxyd,

1) *Biblioth. univers.* 1836, I. p. 160.

2) *Ibid.* 1836, I. p. 162, 154.

3) *Philosoph. Mag.* 1838, XII. p. 226. 311, und *Bibl. univ.* 1838, XIV. p. 155. (*Annal.* Bd. XXXXIII S. 229.)



Platin und Einer Flüssigkeit wurde erhalten, wenn letztere aus gelber Schwefelkaliumlösung bestand. Eine zweckmäßige Anstellungsweise solcher Versuche ist die, daß man das Hyperoxyd mit etwas destillirtem Wasser zu einem weichen Teig anknetet, mit diesem Teige das untere Ende einer Platinplatte mittelst eines Glasstabes gleichförmig überzieht, und zwar dick genug, um das Platin wohl zu schützen, dann gut trocknet, und endlich diese Platte mit einer blanken Platinplatte in dem angewandten Elektrolyt verknüpft. Wenn die Platinplatte nicht vollkommen überzogen ist, treten örtliche Ströme ein (1120), welche das Resultat stören. Auf diese Weise läßt sich leicht zeigen, daß das Bleihyperoxyd negativ gegen Platin sowohl in Schwefelkalium als in Salpetersäure ist. Mennige giebt in beiden Flüssigkeiten dasselbe Resultat.

2046) Bei Anwendung von Schwefelkaliumlösung läßt sich indess mit Protoxyden dieselbe Art von Beweis zur Stütze der chemischen Theorie erhalten wie mit Hyperoxyden. So Bleioxyd, das durch Glühen des Nitrats und durch Schmelzen erhalten und auf die Platinplatte (2045) gestrichen worden, zeigte sich in Schwefelkaliumlösung stark negativ gegen metallisches Platin. Bleiweiß, auf dieselbe Weise angewandt, verhielt sich ebenso. Beide Körper waren dagegen in verdünnter Salpetersäure stark positiv gegen Platin.

2047) Dieselbe Erscheinung zeigt sich in der Wirkung des oxydirten Eisens. Wenn man eine Eisenplatte durch Erhitzung mit einem Oxyd von solcher Beschaffenheit und Festigkeit überzieht, daß es kaum oder gar nicht von Schwefelkaliumlösung angegriffen wird, so entsteht nur ein schwacher oder gar kein Strom, indem sich ein solches Oxyd wie Platin in der Lösung verhält (1840). Oxydirt man aber das Eisen durch Aussetzung der Luft, oder durch Anfeuchten und Trocknen, oder durch Befechten mit Etwas verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure, nachheriges Waschen, anfangs mit Ammoniak- oder

Kalilösung und darauf mit Wasser, und endliches Trocknen, oder durch Befeuchten mit Kalilösung, Erhitzen in der Luft, Waschen mit destillirtem Wasser und Trocknen, so giebt es, verknüpft mit Platin in Schwefelkaliumlösung, einen kräftigen Strom, bis alles Oxyd reducirt ist, und während der ganzen Zeit ist es negativ.

2048) Gerostetes Eisen ist in derselben Lösung stark negativ. Auch eine mit Eisenoxydul, Eisenoxyd oder Spatheisenstein überzogene Platinplatte (2045) verhält sich so.

2049) Diefs Resultat ist eins von denen, gegen die man sich in den zuvor (1826. 1886) beschriebenen Versuchen zu hüten hat. Wenn man eine scheinbar blanke Eisenplatte in verdünnte Schwefelkaliumlösung taucht, so ist sie gegen Platin anfangs negativ, dann neutral und zuletzt schwach positiv. In einer starken Lösung ist sie zuerst negativ, wird dann neutral und bleibt es. Es kann nicht vollkommen mit Sandpapier gereinigt werden; allein nach dieser Reinigung ist es negativ, und je frischer und besser es gereinigt worden ist, desto kürzer dauert diese Negativität. Dieser Effect rührt von einer instantanen Oxydation des Eisens während seiner Berührung mit der Luft und von nachheriger Reduction dieses Oxydes durch die Lösung. Wenn man die Eigenschaften des Eisens in Erwägung zieht, kann dies Resultat nicht unnatürlich erscheinen. Reines Eisen, in Schwammform, entzündet sich von selbst an der Luft, und eine frisch gesäuberte Platte, in Wasser getaucht oder damit benetzt oder nur der Luft ausgesetzt, bewirkt augenblicklich den Geruch nach Wasserstoff. Die dünne Oxydhaut, welche sich während einer momentanen Aussetzung bilden kann, ist daher vollkommen genügend, den erzeugten elektrischen Strom zu erklären.

2050) Zum ferneren Beweise der Wahrheit dieser Erklärungen stellte ich eine Eisenplatte unter die Oberfläche einer Schwefelkaliumlösung, und rieb sie daselbst

mit einem Stück Holz, welches einige Zeit mit derselben Lösung getränkt worden war. Das Eisen war dann gegen das mit ihm verknüpfte Platin neutral oder sehr schwach positiv. Während es mit dem Platin in Verbindung stand, wurde es wieder mit dem Holz gerieben, um eine frische Berührungsfläche zu erlangen. Es wurde nun nicht negativ, sondern blieb sehr schwach positiv, zum Beweise, daß die frühere Negativität nur ein temporäres Resultat der an der Luft gebildeten Oxydschicht war.

2051) Nickel scheint derselben Wirkung wie Eisen unterworfen zu seyn, doch in viel geringerem Grade. Alle Umstände waren analog, und der auf das Eisen (2050) angewandte Beweis war auch hier anwendbar mit demselben Resultat.

2052) So stimmen demnach alle diese Erscheinungen mit Protoxyden und Hyperoxyden darin überein, den entstehenden Strom auf chemische Action zurückzuführen, nicht bloß, was die Abhängigkeit des Stroms von dieser Action betrifft, sondern auch in Bezug auf die Abhängigkeit der *Richtung* des Stroms von der Richtung, welche die chemische Verwandtschaft das erregende oder elektromotorische Anion anzunehmen zwingt. Und es ist, glaube ich, ein höchst schlagender Umstand, daß diese Körper, welche, wenn sie chemisch wirken können und wirken, Ströme erregen, nicht die geringste Macht dazu haben, sobald *bosser Contact* verstattet ist (1869), obwohl sie vortreffliche Leiter der Elektrizität sind, und die durch andere und wirksamere Mittel erregten Ströme leicht durchlassen.

---

2053) Bei solch einer Masse von Zeugnissen für die Wirksamkeit und Hinlänglichkeit der chemischen Action, wie (1878. 2052) gegeben worden ist; bei so vielen wirksamen Ketten ohne Metallcontact (2017), und unwirk-



wirksamen mit demselben (1867): was für ein Grund kann vorhanden seyn, in den Fällen, wo chemische Action und Contact vereinigt sind, die Wirkung lediglich dem Contact oder irgend etwas andern als chemischer Kraft zuzuschreiben? Solch ein Schluss scheint mir sehr unphilosophisch: es heißt eine erwiesene und thätige Ursache entlassen, um eine blofs hypothetische dafür anzunehmen.

#### IX. Thermo-elektrischer Beweis.

2054) Die Erscheinungen der schönen Entdeckung Seebeck's, der Thermo-Elektricität, sind zuweilen, und noch neuerlich, als Beweis der elektromotorischen Kraft des Contacts zwischen Metallen und ähnlichen starren Leitern angeführt worden (1809. 1867)<sup>1</sup>). Eine kurze Betrachtung, glaube ich, reicht hin, zu zeigen, wie wenig Stütze diese Erscheinungen der besagten Theorie gewähren.

2055) Wenn der Contact der Metalle einen erregenden Einfluß in Volta'schen Ketten ausübt, so kann man kaum bezweifeln, daß nicht die thermo-elektrischen Ströme von derselben Kraft herrühren, d. h. von der durch locale Temperatur bewirkten Störung des Gleichgewichts der Kräfte der verschiedenen Contacte in der metallenen oder ähnlichen Kette. Diejenigen, welche die Thermo-Effecte als Beweise für die Contact-Effecte anführen, müssen sich zu dieser Ansicht bekennen.

2056) Bei Annahme einer Contactkraft müssen wir auch annehmen, daß Wärme diese Kraft entweder verstärke oder schwäche. Dean wenn in Fig. 18 Taf. III (Bd. LII) *A* Antimon und *B* Wismuth ist, und eine Erwärmung bei *x* einen Strom in Richtung des Pfeils hervorruft, und wenn angenommen wird, daß Wismuth im Contact mit Antimon positiv gegen letzteres zu werden

1) Fechner's Worte, *Philosoph. Mag.* 1838, XIII p. 206. (Ann. Bd. XXXXII S. 483.)

suche, so muß Wärme diese Positivität schwächen, oder, wenn vorausgesetzt wird, das Wismuth suche negativ zu werden, so muß Wärme den Effect verstärken. Wie wir zu entscheiden vermögen, welche der beiden Ansichten anzunehmen sey, scheint mir nicht klar; denn nichts in den thermo-elektrischen Erscheinungen allein kann den Punkt durch das Galvanometer entscheiden.

2057) Wenden wir uns zu dem Ende zu der Volta'schen Kette, so finden wir dort die Stellung des Antimons und Wismuths verschieden, je nach dem angewandten flüssigen Leiter (2012). Das Antimon, das in Säuren negativ gegen Wismuth ist, ist positiv gegen dasselbe in Alkali und Schwefelkalium; und überdies finden wir *beide fast* in der Mitte der Metallreihe. In der thermo-magnetischen Reihe dagegen liegen sie an den *Enden* und stehen so im Gegensatz zu einander wie nur möglich. Dieser Unterschied wurde vor langer Zeit vom Prof. Cumming hervorgehoben <sup>1)</sup>; wie verträgt er sich mit der Contacttheorie der Volta'schen Kette?

2058) Wenn ferner Silber und Antimon eine Thermo-Kette (Fig. 19) bilden, und die Berührungsstelle  $x$  erhitzt wird, so geht der Strom vom Silber zum Antimon. Bilden Silber und Wismuth eine Thermo-Kette (Fig. 20) und die Stelle  $x$  wird erhitzt, so geht der Strom vom Wismuth zum Silber. Angenommen, die Wärme erhöhe die Contactkraft (2056), so geben diese Resultate die Contactkraft zwischen diesen Metallen so: *Antimon*  $\leftarrow$  *Silber*, und *Wismuth*  $\rightarrow$  *Silber*. Allein in der Volta'schen Kette geht der Strom, an den Contactpunkten, *vom Silber* sowohl zum *Antimon* als zum *Wismuth*, sobald verdünnte Schwefelsäure, verdünnte oder starke Salpetersäure oder Kalilösung angewandt wird (2012); der Metallcontact wie der in der Thermo-Kette kann also auf jeden Fall hier *sehr wenig* zu thun haben. Im gelben Schwefelkalium geht der Strom, an den Contactpunkten, vom Antimon wie vom Wismuth *zum Silber*, ein Resultat

1) *Annal. of Philosoph.* 1823, VI p. 177.

tat eben so unverträglich als das frühere mit dem Thermo-Effect. Wenn farbloses Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium zur Schließung der Volta'schen Kette angewandt wird, geht der Strom, an den Contactpunkten, vom Wismuth zum Silber, und vom Silber zum Antimon, während er in starker Salzsäure, an den Contactpunkten, gerade umgekehrt vom Silber zum Wismuth und vom Antimon zum Silber geht.

2059) Ferner geht in der Thermo-Reihe der Strom, *an den Contactpunkten* der Metalle, vom Kupfer zum Gold, vom Zinn oder Blei zum Kupfer, Rhodium oder Gold, vom Zink zum Antimon oder Eisen oder selbst Graphit, vom Wismuth zum Nickel, Kobalt, Quecksilber, Silber, Palladium, Gold, Platin, Rhodium oder Graphit, — also gerade in umgekehrter Richtung wie bei denselben Metallen, wenn sie mit den gewöhnlichen sauren Lösungen Volta'sche Ketten bilden (2012).

2060) Diese und viele andere Widersprüche, welche bei einem Vergleich der Theorie des Thermo-Contacts und des Volta'schen Contacts erscheinen, lassen sich nur erklären durch Annahme einer specifischen Wirkung des Contacts von Wasser, Säuren, Alkalien, Sulphureten, und anderen erregenden Elektrolyten, für jegliches Metall. Dieser angenommene Contact ist dem Thermo-Metallcontact nicht nur dadurch unähnlich, daß er in den bei gleichförmigen Temperaturen geschlossenen Ketten keinen Gleichgewichtszustand besitzt, sondern auch in der *Ordnung* der angewandten Metalle keine Beziehung zu demselben hat. So müssen Wismuth und Antimon, welche in der Thermoreihe weit auseinander stehen, diesen Extra-Character von Säure-Contact sehr stark in entgegengesetzter Richtung (*as to its result*) entwickelt haben, um mit einander eine nur schwache Volta'sche Combination zu bilden. Und was das Silber betrifft, welches in der Thermo-Reihe zwischen Zinn und Zink steht, so ist nicht nur dieselbe Abweichung erfor-



derlich, sondern es muß auch der Effect davon so groß seyn, daß er so vollständig wie er es thut und selbst kräftig die Unterschiede umkehrt, welche die Metalle (gemäß der Contacttheorie) hervorzubringen trachten.

2061) Zum ferneren Contrast mit solch einer Annahme muß erinnert werden, daß, obwohl die Thermo-Reihe der Körper verschieden ist, von der gewöhnlichen Volta'schen (2012) sie doch vollkommen mit sich selbst übereinstimmt, d. h. daß wenn Eisen und Antimon schwach mit einander sind und Wismuth stark mit Eisen, dieß auch stark mit Antimon ist; ferner, daß wenn der Strom, an der heißen Berührungsstelle, vom Wismuth zum Rhodium geht, und vom Rhodium zum Antimon, es auch, an der heißen Stelle, noch kräftiger vom Wismuth zum Antimon übergeht. Zur vollen Uebereinstimmung mit dieser einfachen und wahren Relation müßte Schwefelsäure nicht sehr kräftig mit Eisen und Zinn, und schwach mit Silber seyn, wie sie es in der Volta'schen Kette ist, da diese Metalle in der Thermo-Reihe nicht weit auseinanderstehen; auch dürfte sie sich voltaisch nicht fast gleich gegen Gold und Platin verhalten, da diese in der Thermo-Reihe weit auseinanderstehen.

2062) Endlich findet sich in der Thermo-Kette eine Relation zur Wärme, welche zeigt, daß für jegliche Portion von entwickelter elektrischer Kraft, eine entsprechende Aenderung in einer anderen Kraft oder Kraftform, nämlich der Wärme, stattfindet, die jene zu erklären vermag. Dieß haben übereinstimmend die Versuche von Seebeck und Peltier gezeigt. Allein die Contactkraft ist eine Kraft, welche Etwas aus Nichts hervorzubringen hat, ein Resultat der Contactkraft, welches weiterhin (2069. 2071. 2073) besser auseinandergesetzt werden kann.

2063) Welche, aus den Thatsachen der Thermo-Elektricität ableitbaren Beweise für die Contactwirkung bleiben dann übrig, da sonach die Kraft auf die Säure

oder andere gebrauchte Elektrolyte bezogen werden muß (2060), und da man sie nicht nur unsicher nach jedem Metall, sondern auch in directer Uebereinstimmung mit der Veränderung der chemischen Action zu variiren hat (2874. 1956. 1992. 2006. 2014).

2064) Die Contact-Theoretiker scheinen zu glauben, daß die Anhänger der chemischen Theorie berufen seyen, die Erscheinungen der Thermo-Elektricität zu erklären. Ich kann nicht einsehen, daß die Seebeck'sche Kette irgend eine Beziehung zur Volta'schen habe, und glaube, daß Becquerel's Untersuchungen diesen Schluß hinreichend rechtfertigen <sup>1</sup>).

#### X. Unwahrscheinlichkeit der angenommenen Contactkraft.

2065) Sonach habe ich eine gewisse Masse experimenteller Zeugnisse und daraus gezogener Schlüsse gegeben, welche mir zur Aufhellung des streitigen Punkts geeignet scheinen, in Zusatz zu den Angaben und Argumenten der großen Männer, die bereits ihre Resultate und Meinungen zu Gunsten der chemischen Theorie des Voltaismus und gegen die Contacttheorie ausgesprochen haben. Zum Schluß will ich noch ein Argument hinzufügen, hergenommen von der, nach mir, unphilosophischen Natur der Kraft, auf welche, nach der Contacttheorie, die Erscheinungen bezogen werden.

2066) Nach dieser Theorie wird angenommen (1802), daß wo zwei ungleiche Metalle (oder richtiger: Körper) einander berühren, die ungleichartigen Theile auf einander wirken und entgegengesetzte Zustände erregen. Ich läugne dies nicht, glaube vielmehr, daß eine solche Wirkung in vielen Fällen zwischen aneinanderliegenden Theilchen stattfinden kann, z. B. vorbereitend die Action in den gewöhnlich chemischen Erscheinungen, und auch vorbereitend denjenigen Act der chemischen Combination,

1) *Annal. de chim.* 1829, *XLI.* p. 355, *XLVI.* p. 275.

welcher, in der Volta'schen Kette den Strom hervorruft (1738. 1743).

2067) Allein die Contacttheorie nimmt an, dafs diese Theilchen, welche sonach durch ihre gegenseitige Action entgegengesetzte elektrische Zustände erlangt haben, diese Zustände auf einander entladen können, und doch in dem anfänglichen Zustand bleiben, in *jeder Hinsicht* durch den früheren Vorgang nicht verändert werden. Sie nimmt auch an, dafs die Theilchen, die durch ihre gegenseitige Wirkung plus und minus geworden sind, während sie unter dieser inducirten Action stehen, sich entladen auf Theilchen von gleicher Natur mit ihnen und so einen Strom erzeugen.

2068) Diefs stimmt in keiner Hinsicht mit bekannten Wirkungen überein. Nimmt man, in Bezug auf chemische Erscheinungen, zwei Substanzen, wie Sauerstoff und Wasserstoff, so kann man sich denken, dafs zwei Theilchen von beiden, wenn sie nahe gebracht und erhitzt werden, entgegengesetzte Zustände an ihren gegenüberliegenden Oberflächen induciren, vielleicht, so wie nach Berzelius's Ansicht (1739), und dafs diese Zustände, sich immer mehr steigend, endlich in eine gegenseitige Entladung der Kräfte übergehen, wobei die Theilchen sich verbinden und unfähig sind den Effect zu wiederholen. Während sie unter Action stehen und ehe die Einwirkung eintritt, können sie ihren Zustand nicht freiwillig verlieren; allein bei Entfernung der *Ursache* der gesteigerten Inductionswirkung, nämlich der Wärme, kann der Effect auf seinen ersten Zustand herabsinken. Wenn die wirkenden Theilchen in die Constitution eines Elektrolyten eingeschlossen sind, können sie eine Stromkraft erzeugen (921. 924) proportional mit dem Betrage der verbrauchten chemischen Kraft (868).

2069) Allein die Contacttheorie, welche, gemäß den Thatsachen, zu der Annahme genöthigt ist, dafs die wirkenden Theilchen sich nicht verändern (1802. 2067)



(denn sonst würde sie die chemische Theorie seyn), ist auch gezwungen anzunehmen, dafs die Kraft, welche zwei Theilchen in den Stand setzt, einen gewissen Zustand in Bezug auf einander anzunehmen, unfähig sey, dieselben in diesem Zustand zu *erhalten*, und so läugnet sie virtuell das grofse Princip der Naturforschung, dafs Ursache und Wirkung gleich sind (2071). Wenn ein Platintheilchen durch Contact mit einem Zinktheilchen seine eigene Elektricität willig dem Zink abtritt, weil dieses durch seine Gegenwart das Platin einen negativen Zustand annehmen zu machen sucht, warum sollte das Platintheilchen von irgend einem hinter ihm liegenden Platintheilchen Elektricität aufnehmen, da diefs nur dahin streben würde eben den Zustand zu zerstören, in den es durch das Zink versetzt ward. Diefs ist nicht der Fall bei der gemeinen Vertheilung (und Marianini nimmt an, die Contactwirkung könne durch Luft und durch mefsbare Entfernungen hindurch wirken <sup>1</sup>); denn dabei nimmt eine Kugel, die durch Vertheilung negativ gemacht ist, keine Elektricität von umgebenden Körpern auf, wie sie auch ringsum unisolirt seyn mag; und wenn wir Elektricität in sie hineinzwängen, so wird sie gleichsam zurückgeschlagen mit einer Kraft, die der des vertheilenden Körpers aequivalent ist.

2070) Oder, wenn man vielmehr annimmt, dafs das Zinktheilchen durch seine vertheilende Wirkung das Platintheilchen positiv zu machen suche, und das letztere, in Verbindung stehend mit der Erde oder mit andern Platintheilchen, auf diesen Elektricität hervorrufft und so den positiven Zustand erlangt: warum sollte es diesen Zustand gegen das Zink entladen, gerade die Substanz, welche, indem sie das Platin diesen Zustand annehmen macht, natürlicherweise am geeignetsten seyn sollte, denselben zu unterhalten? Oder ferner, wenn das Zink das

1) *Memorie della Società Italiana in Modena*, 1837, XXI. p. 232. 233.

Platintheilchen positiv zu machen sucht: warum sollte nicht Elektrizität *vom Zink* zum Platin übergehen, da doch ersteres eben so gut als die benachbarten Platintheilchen mit letzterem im Contact ist? Oder, wenn das Zinktheilchen im Contact mit dem Platin positiv zu werden sucht, warum strömt nicht Elektrizität zu ihm aus den hinteren Zinktheilchen, so gut als aus dem Platin<sup>1)</sup>? Für den angenommenen Vorgang ist keine hinlänglich wahrscheinliche oder philosophische Ursache nachgewiesen, noch ist ein Grund gegeben, warum nicht ein oder der andere der zuvor angegebenen Effecte stattfinden sollte, und, wie ich schon wiederholt gesagt habe, ich kenne kein einziges Factum oder keinen Fall von Contact-Strom, auf welchen, in Ermanglung solcher wahrscheinlichen Ursache, die Theorie sich stützen kann.

2071) In der That, die Contacttheorie nimmt an, daß eine Kraft, die mächtige Widerstände zu überwinden im Stande ist, z. B. den von guten oder schlechten Leitern, welche der Strom durchläuft, so wie den von elektrolytischen Actionen, wo Körper durch sie zersetzt werden, aus Nichts entspringen kann; daß, ohne irgend eine Veränderung in der wirkenden Materie oder den Verbrauch einer erzeugenden Kraft, ein Strom hervorgerufen werden kann, welcher unausgesetzt gegen einen constanten Widerstand fortgeht, und nur gehemmt werden kann, wie in der Volta'schen Batterie, durch die Trümmer, welche seine Aeufserung in seiner eigenen Bahn angehäuft hat. Dies würde in der That eine *Schöpfung*

1) Der Einfachheit wegen habe ich mich so ausgedrückt, wie wenn bei Hervorbringung dieser Vertheilungszustände, das eine Metall activ und das andere passiv wäre, während die Theorie verlangt, daß jedes gegenseitig dem andern unterworfen ist. Allein dies macht keinen Unterschied in der Kraft der Argumente; wogegen eine vollständige Angabe der vereinten Aenderungen an beiden Seiten die sich darbietenden Einwürfe, welche indels nach beiden Ansichten gleich stark sind, verdunkelt haben würde.

von *Kraft* seyn, und ist keiner anderen Kraft in der Natur gleich. Wir kennen viele Processe, durch welche die Form der Kraft so verändert werden kann, daß eine scheinbare Umwandlung der einen in die andere stattfindet. So können wir chemische Kraft in elektrischen Strom und den Strom in elektrische Kraft verwandeln. Die schönen Versuche von Seebeck und Peltier zeigen Verwandelbarkeit von Wärme und Elektrizität; und andere von Oersted und mir, zeigen die Verwandelbarkeit von Elektrizität und Magnetismus. Allein niemals, selbst nicht bei dem Gymnotus und der Torpedo (1790) findet eine Schöpfung von Kraft statt, eine Erzeugung von Kraft, ohne eine entsprechende Erschöpfung von Etwas, ihr Nahrung Gebendes <sup>1</sup>).

- 1) (Note, 29. März 1840.) — Ich bedaure ein höchst wichtiges Zeugniß für dieß philosophische Argument zuvor nicht gekannt zu haben, nämlich die Meinung, welche Dr. Roget in seinem im Januar 1829 erschienenen „*Treatise on Galvanism*“ in der „*Library of Useful Knowledge*“ ausgesprochen hat. Dr. Roget ist durch die Thatsachen der Wissenschaft ein Anhänger der chemischen Theorie; allein die schlagendste Stelle, welche ich nun hervorzuheben wünsche, ist der folgende §. im Art. *Galvanism*. — Von der Volta'schen Contacttheorie sprechend, sagt er: „Wäre irgend ein ferneres Raisonement erforderlich, sie umzustürzen, so ließe sich ein mächtiges Argument aus folgender Betrachtung hernehmen. Vermöchte eine Kraft zu bestehen, welche die ihr von der Hypothese zugeschriebene Eigenschaft besäße, nämlich einer Flüssigkeit einen unausgesetzten Impuls in einer constanten Richtung zu ertheilen, ohne durch ihre eigene Wirkung erschöpft zu werden, so würde sie wesentlich verschieden seyn von allen bekannten Kräften in der Natur. Alle Kräfte und Quellen von Bewegung, mit deren Operation wir bekannt sind, werden, wenn sie ihre eigenthümlichen Wirkungen ausüben, verausgabt in demselben Verhältniß als diese Wirkungen hervorgebracht werden; und daraus entspringt die Unmöglichkeit, durch sie einen immerwährenden Effect, oder, mit anderen Worten, eine immerwährende Bewegung hervorzubringen. Allein die elektromotorische Kraft, welche Volta den in Contact stehenden Metallen zuschreibt, ist eine Kraft, welche, so lange der von ihr in Bewegung gesetzten Elektrizität ein ungehinderter Lauf verstattet ist, niemals verbraucht wird,



2072) Man muß sich stets erinnern, daß die chemische Theorie von einer Kraft ausgeht, deren Daseyn zuvor bewiesen ist, und daß sie deren Variationen folgt, selten etwas voraussetzend, was nicht durch eine entsprechende einfache chemische Thatsache unterstützt wird. Die Contacttheorie dagegen geht von einer Voraussetzung aus, der sie andere hinzufügt, so wie es die Fälle erfordern, bis zuletzt die Contactkraft, statt das feste unwandelbare Wesen zu seyn, wie es Volta anfangs voraussetzte, so veränderlich als die chemische Kraft selbst ist.

2073) Verhielte es sich anders als es ist, wäre die Contacttheorie richtig, dann müßte, so scheint mir, die Gleichheit von Ursache und Wirkung geläugnet werden (2069). Dann würde auch das Perpetuum mobile möglich seyn; und es würde gar nicht schwer halten, auf den ersten gegebenen Fall eines allein durch Contact erzeugten elektrischen Stroms eine elektro-magnetische Vorrichtung zu construiren, welche, dem Principe nach, unaufhörlich mechanische Effecte hervorbrächte.

Royal Institution, 1839, Dec. 26.

### Z u s a t z.

2074) In einer früheren Reihe (925 etc.) habe ich gesagt, daß ich nicht glaubte, es rühre irgend ein Theil der Elektrizität der Volta'schen Kette von der Verbindung des Zinkoxyds mit der angewandten Schwefelsäure her, und daß ich in sofern mit Sir Humphry Davy übereinstimmte, als ich glaubte, daß Säuren und Alkalien bei ihrer Verbindung keine bedeutende Menge von Elektrizität entwickeln, wenn sie nicht Theile von Electrolyten sind.

und fortwährend mit unverminderter Kraft erregt wird in der Erzeugung eines unaufhörlichen Effects. Gegen die Wahrheit einer solchen Voraussetzung sind alle Wahrscheinlichkeiten nur unendlich. —  
Roget.

Dießs wollte ich berichtigen; denn ich glaube Becquerel's Kette ist ein vollkommener Beweis, daß wenn Alkali und Säure sich verbinden, ein elektrischer Strom erzeugt wird <sup>1</sup>).

Ich erfahre, daß Dr. Mohr in Coblenz scheint gezeigt zu haben, daß unter den Säuren nur die Salpetersäure bei ihrer Verbindung mit Alkalien einen elektrischen Strom hervorbringen könne <sup>2</sup>).

Was mich betrifft, so machte ich, aus theoretischen Gründen, eine Ausnahme bei den Wasserstoffsäuren (929). Ich hatte auch zugegeben, daß gelöste Sauerstoffsäuren in solchen Fällen schwache elektrische Ströme hervorbringen könnten (928 und Note), und Jacobi sagt, daß in Becquerel's verbesserter Kette aus Säure und Alkali es nicht ein Dreißigstel der ganzen Kraft sey, welche als Strom erscheint. Allein ich wünsche jetzt zu sagen, daß, obwohl ich nicht glaube, daß in der Voltaschen Batterie die *Quantität* der Elektrizität durch die Verbindung des Oxyds mit der Säure irgend vergrößert oder afficirt wird, doch diese Verbindung (*the latter circumstance*) nicht ganz für Nichts zu achten sey, die Untersuchungen von Daniell über die Natur der zusammengesetzten Elektrolyte <sup>3</sup>) verknüpfen die Elektrolyse eines Salzes und des dasselbe gelöst enthaltenen Wassers in solcher Weise, daß sie es fast gewiß machen, daß, in entsprechenden Fällen von *Bildung* eines Salzes an dem Erregungsorte in der Volta'schen Kette, ein ähnlicher Zusammenhang zwischen dem Wasser und dem gebildeten Salz existiren müsse; und ich zweifle wenig, daß die vereinte Wirkung von Wasser, Säuren und

1) *Bibl. univers.* 1838, *XIV* p. 129. 171. *Compt. rend.* I. p. 459.  
*Ann. de chim.* 1827, *XXXV.* p. 122. (Ann. Bd. XXXXVIII S. 19.)

2) *Phil. Mag.* 1838, *XIII* p. 382, oder Poggendorff's Annalen, Bd. XLII p. 76.

3) *Phil. Trans.* 1839, p. 97.

Basen in Becquerel's Kette, in Daniell's Elektroly-  
sierungen, und am Zink in der gewöhnlichen activen Säule,  
im Princip innig mit einander verknüpft sind.

IV. *Ueber die theoretische Erklärung einer schein-  
bar neuen Polarität des Lichts;*

von G. B. Airy <sup>1</sup>).

(Schluss von S. 479.)

Um den Werth von  $G(s) \cos \varphi(s)$ , auf welchem all  
unsere Rechnungen beruhen, zu veranschaulichen, habe  
ich die Curve Taf. I Fig. 8 construirt, in der die Ab-  
scisse den Werth von  $s$  und die Ordinate den Werth  
von  $G(s) \cos \varphi(s)$  vorstellt. Die dem Werth von  
 $G(s) \cos [\varphi(s) - R]$  entsprechende Curve kann aus  
dieser hinlänglich gut abgeleitet werden, wenn man sich  
die ganze Curve vorgeschoben denkt, nicht in allen Thei-  
len um gleich viel, sondern in verschiedenen Theilen um  
verschiedene Strecken, die zur Länge einer der Wellen  
immer dasselbe Verhältniß haben wie  $R$  zu  $360^\circ$ . So  
ist  $G(s) \cos [\varphi(s) - 90^\circ]$  durch die Curve Fig. 9 vor-  
gestellt.

Aus einem Blick auf die Fig. 8 ergeben sich leicht  
folgende Sätze. Erstens, dafs die Variationen der Licht-  
stärke, welche durch  $G(s) \cos \varphi(s)$  vorgestellt werden,  
bei grofsen Werthen von  $s$  so klein sind, dafs sie darum  
allein vernachlässigt werden könnten. Zweitens, dafs,

1) *Berichtigung.* In der ersten Hälfte dieses Aufsatzes, in der For-  
mel auf der unteren Hälfte der S. 478 ist immer zu lesen:

$$\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g} \text{ statt } \sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}$$

Einer ähnlichen Umänderung bedürfen die Ausdrücke für die  
Größen  $J'$ ,  $H$  und  $G$  auf S. 470, und die für  $K$  und  $L$  auf S. 472.