

I.

Ueber Polarisation an der Grenze ungleichartiger Elektrolyte.

(Gelesen in der Gesamtsitzung der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 17. Juli 1856.)¹

An der Grenze von Metallen und Elektrolyten erzeugt der elektrische Strom bekanntlich die zuerst von J. W. RITTER beobachtete elektromotorische Gegenkraft, deren Ursprung VOLTA sofort richtig in der elektromotorischen Rückwirkung der ausgeschiedenen Zersetzungsstoffe suchte. An der Grenze verschiedener Metalle tritt nach PELTIER'S Entdeckung gleichfalls, wenn auch auf sehr verschiedenem Wege entsprungen, eine elektromotorische Gegenkraft auf. An der Grenze verschiedener Elektrolyte dagegen fehlte es bisher an einer entsprechenden Wahrnehmung. Durch die folgenden Beobachtungen wird diese Lücke ausgefüllt.

Um diese neue Art von Polarisation nachzuweisen, bedarf es sehr kräftiger elektromotorischer und höchst empfindlicher stromprüfender Vorrichtungen. Ich bediente mich einer Säule aus dreissig GROVE'Schen Gliedern der kleineren in meinen 'Untersuchungen'² beschriebenen Art, und meines Multiplicators von 24160 Windungen.

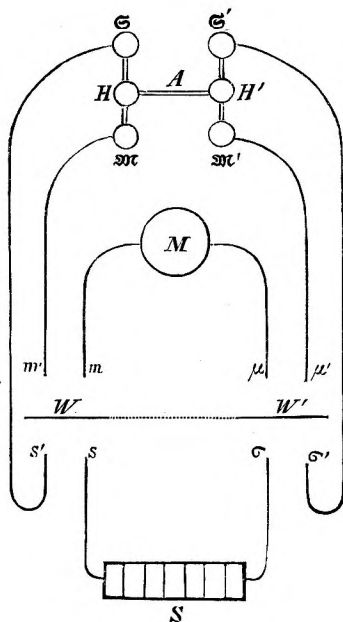
Das allgemeine Princip der Beobachtung ist das nämliche, welches für die RITTER'sche und die oben bezeichnete PELTIER'sche Polarisation gilt, und darin besteht, dass der die polarisirbare Reihenfolge von Leitern enthaltende Kettentheil *A* erst eine gewisse Zeit hindurch einen Theil des Säulenkreises bildet, dann aber, nach einer Zwischenzeit, die man gewöhnlich möglichst abzukürzen strebt, zu einem Theile des Multiplicatorkreises gemacht wird. Hierzu reicht aus, dass, während der dem Säulen-

¹ Monatsberichte der Akademie. 1856. S. 395. — Auch abgedruckt in MOLESCHOTT'S Untersuchungen zur Naturlehre des Menschen und der Thiere. 1858. Bd. IV. S. 144.

² Bd. I. S. 446.

und dem Multiplicatorkeise gemeinsame Kettentheil A mit der Säule verbunden ist, der Multiplicatorkeis [396] an einer Stelle α geöffnet werde, wenn aber A am Multiplicator auf secundär-elektromotorische Wirkung¹ geprüft wird, die Lücke α geschlossen werde, unmittelbar nachdem der Säulenkeis an einer Stelle β geöffnet wurde. Bei Anwendung so kräftiger Säulen indess und so empfindlicher Multiplicatoren, wie wir ihrer bedürfen, genügt diese Versuchsweise nicht. Es würden dabei am Multiplicator die von mir in meinen 'Untersuchungen'² beschriebenen Wirkungen störend auftreten, welche man wahrnimmt, wenn man eines seiner Enden, oder nach Einschaltung eines hinlänglichen Widerstandes, den die Verknüpfungsstelle nicht symmetrisch hält, auch seine beiden Enden, mit dem einen Ende einer Säule verknüpft. Um diese und alle ähnlichen Störungen sicher abzuschneiden, wurde folgende Anordnung getroffen.

Fig. 1.



¹ Unter secundär-elektromotorischer Wirkung verstehe ich in dieser und den folgenden Abhandlungen jede Art elektromotorischer Wirkung, welche in einer irgendwie beschaffenen Reihe von Leitern als Folge des Durchgangs eines Stromes, der der ursprüngliche genannt wird, auftritt.

² Bd. II. Abth. I. S. 496.

[397] Im nebenstehenden Schema bedeutet S die Säule, M den Multiplicator, A den polarisirbaren Kettentheil. $s' s, \sigma \sigma'$ stellen demgemäss zwei Lücken im Säulenkreise, $m' m, \mu \mu'$ zwei Lücken im Multiplicatorkreise vor. Die beiden Kreise sind mit Inbegriff der acht Enden ihrer beiden Unterbrechungsstellen, $m' m, \mu \mu', s' s, \sigma \sigma'$, auf das vollkommenste von einander isolirt. $W W'$ ist eine Wippe, welche aus zwei Hälften, W und W' besteht, die zwar in einem Stücke bewegbar, doch jede für sich gleichfalls höchst vollkommen isolirt sind. Je nachdem die Wippe sich an $s' s, \sigma \sigma'$, oder an $m' m, \mu \mu'$ lehnt, lässt sie den Strom der Säule durch A hindurch, oder macht sie die in A erzeugten secundär-elektromotorischen Wirkungen am Multiplicator sichtbar.

Da die Stärke der Polarisation wesentlich von der Dauer des Säulenschlusses und von der Zeit abhängt, welche zwischen Oeffnung des Säulen- und Schliessung des Multiplicatorkreises verstreicht, ist es zweckmässig, um vergleichbare Wirkungen zu erhalten, die Wippe durch ein Uhrwerk bewegen zu lassen, welches die Uebertragung der Schliessung vom einen Kreis auf den anderen stets in hinlänglich gleicher, nach Belieben bald kürzerer, bald längerer Zeit vollführt, und ausserdem die Dauer des Säulenschlusses auch innerhalb so kurzer Zeiträume zu regeln erlaubt, dass es ohne beträchtliche Fehler nicht gelingen würde, die Wippe mit der Hand umzulegen.

In dem Schema bedeuten ferner die Kreise $\mathfrak{M}, \mathfrak{M}'$ meine gewöhnlichen Zuleitungsgefässe, mit Platinenden in gesättigter Kochsalzlösung. $\mathfrak{S}, \mathfrak{S}'$ dagegen sind ähnliche Zuleitungsgefässe, in denen, um nicht die Beständigkeit der Säule zu gefährden, das Platin durch Kupfer, und die Kochsalz- durch gesättigte schwefelsaure Kupferoxydlösung ersetzt ist.

H und H' endlich sind Hülfsgefässe, die durch Heberöhren mit den beiderseitigen Zuleitungsgefässen verbunden sind. Auf Seiten des Multiplicators sind die Röhren mit Kochsalz-, auf der der Säule mit Kupferlösung gefüllt, und ihre in die Hülfsgefässe tauchende Mündung ist mit Blase verschlossen. Zwischen den Hülfsgefässen kann man nunmehr, wie man sieht, heberförmige Röhren mit beliebigen Flüssigkeiten gefüllt anbringen, ja man kann die Hülfsgefässe selber mit beliebigen Flüssigkeiten anfüllen, ohne dadurch die Reinheit und Gleichartigkeit der in den Zuleitungsgefässen befindlichen Lösungen, mit anderen Worten, ohne das Gleichgewicht im Multiplicator- und die Beständigkeit des Stromes im Säulenkreise zu gefährden.

Die mit Flüssigkeiten gefüllten Heberöhren zwischen den Hülfsgefässen durften, wie eine spätere Folge lehren wird, nicht füglich mit Blase oder Fliesspapier verschlossen werden. Die darin befindlichen Flüssigkeiten mussten deshalb stets denen in den Hülfsgefässen an Dichte

nachstehen. Um die Röhren im gefüllten Zustande in die Hilfsgefäße umstürzen zu können, waren ihre Enden capillar ausgezogen,¹ wenn der Widerstand der Flüssigkeit es erlaubte, ihren Querschnitt stellenweise dergestalt zu verkleinern. Im anderen Falle wurden Papierscheiben auf die Mündungen der Röhren gelegt, die der atmosphärische Druck so gegen deren abgeschliffene Ränder presste, dass man die Röhren umkehren und ihre Enden mit aller Ruhe in die Flüssigkeit der Hilfsgefäße eintauchen konnte, worauf die Papierscheiben wieder entfernt wurden.

Man denke sich nun zunächst die Hilfsgefäße sowohl als die sie verbindende Heberöhre, gleich den Zuleitungsgefäßen des Multiplicators und den Heberöhren zwischen diesen und den Hilfsgefäßen, mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt. Die Wippe $W W'$ ist gegen die Enden $m' m$, $\mu \mu'$ gelehnt, und hält also den Multiplicatorkreis geschlossen. Die Nadel steht auf Null, und die Platinenden des Multiplicators sind so gleichartig, dass auch nach mehreren Minuten Offenstehen des Multiplicatorkreises bei dessen Schliessen keine in Betracht kommende Wirkung erfolgt. Jetzt wird das Uhrwerk ausgelöst und überträgt durch Umlegen der Wippe die Schliessung von den Enden des Multiplicatorkreises $m' m$, $\mu \mu'$, auf die Enden des Säulenkreises $s' s$, $\sigma \sigma'$. Die Hilfsgefäße und die sie verbindende Heberöhre voll Kochsalzlösung werden von dem Strom der dreissiggliedrigen GROVE'schen [399] Säule durchkreist, ohne dass eine Spur davon ihren Weg in den Multiplicatorkreis fände. Wir lassen, durch Anhalten des Uhrwerks, die Kette beliebig lange Zeit geschlossen, vorausgesetzt, wie gesagt, dass wir darauf rechnen können, dass das Offenstehen des Multiplicatorkreises die Gleichartigkeit der Platinplatten nicht zu sehr gefährde, dann lösen wir wieder das Uhrwerk aus. Nach gegebener Zeit überträgt es im Nu die Schliessung vom Säulen- auf den Multiplicatorkreis, die Nadel aber bleibt, wenn Alles in Ordnung ist, durchaus unbewegt. Dies dient beiläufig noch zum Zeichen, dass, während des vorhergehenden Zeitraumes des Versuches, kein Theil des Stromes seinen Weg auch nur bis durch die Platinenden des Multiplicators hindurch gefunden hat, was ja hätte der Fall sein können, ohne dass der während jenes Zeitraumes davon abgeschnittene Multiplicator etwas verriethe. Aber nachträglich würden wir, wenn etwas der Art stattgefunden hätte, durch die auf den Platinenden entwickelten Ladungen am Multiplicator davon Kunde erhalten.

¹ Vergl. WALKER in POGGENDORFF'S Annalen u. s. w. 1825. Bd. IV. S. 319; — FECHNER ebendas. 1839. Bd. XLVIII. S. 5; — BECQUEREL in den Comptes rendus etc. 29 Mars 1847. t. XXIV. p. 505.

Nun wiederholen wir genau denselben Versuch, mit der einzigen Abänderung, dass wir das mit Kochsalzlösung gefüllte Heberrohr durch ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes ersetzen.¹ Lässt man jetzt den Säulenstrom auch nur 5" lang durch die Reihe der Elektrolyte: Kochsalzlösung, verdünnte Schwefelsäure, Kochsalzlösung hindurchgehen, so fliegt, beim Schliessen des Multiplicatorkreises, die Nadel mit Heftigkeit an die Hemmung, einen Strom in der Elektrolytenreihe von umgekehrter Richtung von der des Säulenstromes anzeigend. Der secundäre Strom ist innerhalb gewisser Grenzen, die ich noch nicht näher bestimmt habe, um so stärker, je grösser Stärke und Dauer des ursprünglichen Stromes. Er ist nur von sehr kurzer Dauer. Lässt man zwischen Oeffnung des Säulen- und Schliessen des Multiplicatorkreises einen Zeitraum von nur 10", so erfolgt bereits nur noch ein sehr schwacher Ausschlag. Bei einer noch längeren Zwischenzeit bleibt die Nadel völlig in Ruhe. Ob diese Ausgleichung bei geschlossenem Kreise [400] noch schneller vor sich gehe, was wohl möglich wäre, habe ich noch nicht zur Entscheidung gebracht.

Werden auch die Hilfsgefässe mit der verdünnten Schwefelsäure gefüllt, so ist der Erfolg der nämliche, als ob sie und das sie verbindende Heberrohr Kochsalzlösung enthielten, d. h. es findet keine secundärelektromotorische Wirkung statt. Füllt man aber jetzt das Heberrohr mit Kochsalzlösung, wobei, wie gesagt, die Säure diesmal solche Dichte haben muss, dass die Lösung sicher darauf schwimmt,² so erfolgt ein Ausschlag von gleicher Richtung, als ob die Hilfsgefässe die Lösung und das Rohr die Säure enthalten hätten.

Aehnlich der verdünnten Schwefelsäure verhielten sich hinsichtlich der Richtung der Wirkung noch folgende Flüssigkeiten: Chlorwasserstoffsäure; gewöhnliche Salpetersäure; dieselbe mit dem gleichen Volum destillirten Wassers verdünnt; Ammoniak; gesättigte Salpeterlösung.³ Die Wirkung war aber schon bei der Chlorwasserstoffsäure schwächer als bei der verdünnten Schwefelsäure, und nahm bei den übrigen Flüssigkeiten noch mehr an Stärke ab, in der Ordnung, wie sie genannt sind.

Man sieht, das mit einer dieser Flüssigkeiten gefüllte Heberrohr zwischen den Hilfsgefässen voll Kochsalzlösung verhält sich, abgesehen von der freilich unvergleichlich geringeren Stärke der Wirkungen, nicht anders, als es ein an dessen Stelle über die Hilfsgefässe gebrückter Streif eines polarisirbaren Metalles, z. B. Platinblech, thun würde.

¹ HSO_4 : HO :: 1 : 8 dem Volum nach. Dichte etwa 1.13.

² Nämlich mindestens HSO_4 : HO :: 1 : 4, Dichte etwa 1.22.

³ 1.1377 Dichte bei 17° C.

Sehr verschieden gestaltet sich der Erfolg mit einigen anderen Flüssigkeiten, nämlich mit concentrirter Kalihydratlösung, Brunnenwasser, destillirtem Wasser, Hühnereiweiss und den hinsichtlich des Widerstandes und der elektrochemischen Beschaffenheit nahestehenden thierischen Säften.

Zwar was die Umstände, die die Stärke der secundär-elektromotorischen Wirkung bestimmen, und den zeitlichen Verlauf letzterer betrifft, so giebt sich kein Unterschied zu erkennen. [401] Während aber bei den erstgenannten Flüssigkeiten die secundär-elektromotorische der ursprünglichen Wirkung entgegengesetzt ist, ist sie ihr hier gleich gerichtet. Bezeichnet man jene Art der Polarisation als negativ, so hat man es hier mit positiver Polarisation zu thun, wozu im Gebiete der Ladungserscheinungen an der Grenze von Metallen und Elektrolyten höchstens die von MARTENS und BEETZ an Eisen und von mir an verquicktem Zink beobachtete positive Polarisation ein Seitenstück bietet.¹ Mit der Kalihydratlösung zwischen Kochsalz aber schien mir die positive Wirkung kaum weniger stark als die negative mit der verdünnten Schwefelsäure; mit dem Wasser und Hühnereiweiss, besonders dem letzteren, ist sie zwar beträchtlich schwächer, doch vollkommen regelmässig und ausgesprochen, und in Betracht des grossen Widerstandes dieser Flüssigkeiten ist es noch die Frage, ob wirklich die secundär-elektromotorische Kraft eine bedeutend kleinere war.

Auch mit den übrigen genannten Flüssigkeiten kann man natürlich dieselbe Versuchsreihe durchmachen, wie mit der verdünnten Schwefelsäure, nämlich nachweisen, dass wenn die Hülfsgefässe dieselbe Flüssigkeit enthalten wie das sie verbindende Heberrohr, keine secundär-elektromotorische Wirkung erfolgt, aber sofort, und in der gleichen Richtung wiederkehrt, wenn jetzt das Heberrohr mit Kochsalzlösung gefüllt wird.

Man kann, mit Beobachtung gewisser Rücksichten, diesen Versuchen noch eine andere Gestalt geben, die zwar weniger vollkommen, dafür aber mehr geeignet ist, gewisse, zur Entscheidung einiger Punkte dienliche Abänderungen zuzulassen. Sie besteht darin, anstatt die Flüssigkeiten, deren Grenze der Sitz der Polarisation werden soll, in Röhren und Gefässen zu beherbergen, Fliesspapierbäusche damit zu tränken, und durch deren Berührungsstellen den Strom hindurchzusenden. Die Zuleitungsgefässe \mathcal{M} , \mathcal{M}' nehmen alsdann die gewöhnlichen, mit gesättigter Kochsalzlösung getränkten Zuleitungsbäusche auf. Die Zuleitungsgefässe \mathcal{S} , \mathcal{S}' erhalten dergleichen mit gesättigter schwefelsaurer Kupferoxydlösung getränkt. An [402] Stelle der Hülfsgefässe treten Hülfsbäusche,

¹ Untersuchungen u. s. w. Bd. I. S. 236. 610.

welche für gewöhnlich mit Kochsalzlösung getränkt sind, und nach Art des Schliessungsbausches dauernd über die in \mathfrak{M} und \mathfrak{S} und die in \mathfrak{M}' und \mathfrak{S}' befindlichen Zuleitungsbäusche gebrückt werden. Von den mit Kupferlösung getränkten Bäuschen \mathfrak{S} und \mathfrak{S}' sind sie zur Verhütung dauernder gegenseitiger Verunreinigung durch Sicherheitsbäusche getrennt, d. h. durch einige Lagen Fliesspapier, die auf Seiten der Zuleitungsbäusche mit Kupfer-, auf Seiten der Hilfsbäusche mit Kochsalzlösung getränkt sind.

Auf den Hilfsbäuschen können nunmehr, wie zwischen den Hilfsgefässen die Heberöhren, balkenförmige Bäusche, d. h. vierseitig prismatische Bäusche, aus einer grossen Anzahl Fliesspapierlagen bestehend, von etwa 60^{mm} Länge, 15^{mm} Breite, 10^{mm} Dicke, mit beliebigen Flüssigkeiten getränkt, angebracht werden. Die Hilfsbäusche schützt man abermals durch Sicherheitsbäusche gegen dauernde Verunreinigung mit den zu prüfenden Flüssigkeiten. Es versteht sich, dass man die Hilfsbäusche nach Bedürfniss auch mit anderen Flüssigkeiten als mit Kochsalzlösung tränken kann, gerade wie man die Hilfsgefässe mit dergleichen anfüllen kann; alsdann müssen sie auch von den Zuleitungsbäuschen des Multiplicators in \mathfrak{M} , \mathfrak{M}' durch Sicherheitsbäusche getrennt werden.

Mit Hülfe dieser Vorrichtung lassen sich alle obigen Versuche bequem und sicher mit dem nämlichen Erfolg ausführen. Ein balkenförmiger Bausch mit verdünnter Schwefelsäure getränkt, zwischen den mit Kochsalzlösung getränkten Hilfsbäuschen durchströmt, giebt negative Polarisation. Ein ähnlicher Bausch mit Kalilauge getränkt, an Stelle jenes gesetzt, giebt positive Polarisation u. s. w.

Nur in dem Falle, dass man die Bäusche mit verhältnissmässig schlecht leitenden Flüssigkeiten, mit Wasser, Hühnereiweiss u. d. m. trinkt, giebt sich damit ein anderer Erfolg zu erkennen, als mit denselben Flüssigkeiten in Gefässen und Röhren. Alsdann nämlich mischen sich secundär-elektromotorische Wirkungen einer ganz anderen Art ein, die den Gegenstand einer späteren Mittheilung¹ ausmachen werden.

[403] Bei dieser Form des Versuches kann man nun auch so verfahren, dass man, nach Entfernung der Hilfsbäusche, den balkenförmigen, z. B. mit Schwefelsäure getränkten Bausch unmittelbar über die Zuleitungsbäusche der Säule in \mathfrak{S} , \mathfrak{S}' brückt, auf denen in ihren oberen Schichten mit Kochsalzlösung getränkte Sicherheitsbäusche ruhen. Nachdem der Strom einige Zeit hindurchgegangen, überträgt man den Schwefelsäurebausch rasch auf die Zuleitungsbäusche des Multiplicators,

¹ Es ist die folgende Abhandlung.

oder vielmehr auf deren Sicherheitsbäusche, und beobachtet auch so die negative Polarisation des durchströmten Bausches. Natürlich wird es hierbei nur selten gelingen, die Nadel nicht in der einen oder der anderen Richtung ausschlagen zu sehen, auch wenn der Schwefelsäurebausch gar keinem Strom ausgesetzt gewesen ist. Indessen ist es stets leicht, die Wirkung der Durchströmung nachzuweisen, und dafür hat dies Verfahren, welches das der Uebertragung heissen mag, den Vortheil, dass es die Vorkehrungen zur Isolation des Säulen- und Multiplicatorkreises, die Wippe, und die übrigen etwas künstlichen Vorrichtungen der ersten Versuchsweise entbehrlich macht.

Da weder die Kochsalzlösung noch eine der in Berührung damit geprüften Flüssigkeiten an und für sich eine secundär-elektromotorische Wirkung zeigt, so kann es nicht zweifelhaft sein, dass es die Grenze der beiden ungleichartigen Flüssigkeiten ist, die in Folge des Stromes der Sitz einer negativen oder positiven elektromotorischen Kraft wird. Indessen gelingt es, bei der eben beschriebenen Methode des Uebertragens, dies auch noch unmittelbar durch den Versuch darzuthun, indem man nämlich den polarisirten Schwefelsäurebausch dergestalt auf die Multiplicatorbäusche bringt, dass er sie mit anderen Stellen seiner Oberfläche berührt, als die, mit denen er auf den Säulenbäuschen auflag, oder indem man die Schichten Fließpapier davon ablöst, mit denen er diese Bäusche berührte.

Die durch den Säulenstrom bewirkte Ungleichartigkeit des Bausches ist also eine ebenso oberflächliche und örtliche wie die eines Platinstreifes sein würde, den man an Stelle des Bausches über die Säulenbäusche gebrückt hätte; und, wie hier, setzt sich ohne Zweifel auch dort die elektromotorische Wir- [404] kung aus zweien zusammen, die an den beiden durchströmten Grenzen ungleichartiger Elektrolyte ihren Sitz haben.

Um dies durch den Versuch zu erhärten, dient eine Anordnung, welche an PELTIER's thermoëlektrisches Kreuz erinnert. In dem Schema oben S. 2 denke man sich die Zuleitungsbäusche in \mathcal{S} und \mathcal{M} , also über's Kreuz, durch einen balkenförmigen Kochsalzbausch, hingegen die in \mathcal{S} und \mathcal{M} durch einen eben solchen Schwefelsäurebausch verbunden. An der Kreuzungsstelle lässt man die beiden ungleichartigen Bäusche einander berühren. Dabei läuft die Gleichartigkeit des Multiplicatorkreises keine Gefahr, weil darin verdünnte Schwefelsäure beiderseits gesättigte Kochsalzlösung berührt. Löst man aber das Uhrwerk aus und lässt die Wippe auch nur wenige Secunden lang die Säule durch die Berührungsstelle der beiden ungleichartigen Bäusche schliessen, so erhält man eine kräftige negative Wirkung, gleichviel ob der Strom vom Salz zur Säure, oder umgekehrt floss. Ich habe den Versuch auch mit

Brunnenwasser anstatt mit der Säure angestellt, was in diesem Falle aus gewissen Gründen, die später einleuchten werden, erlaubt war. Gleichviel ob der Strom vom Wasser zur Salzlösung, oder umgekehrt floss, es erfolgte ein schwacher positiver Ausschlag. Nach diesen beiden allerdings nur unvollkommenen Erfahrungen zu urtheilen, würde die secundär-elektromotorische Kraft an der Grenze zweier ungleichartigen Elektrolyte, gleich der an der Grenze von Metallen und Elektrolyten, nicht nur ihrem Zeichen, sondern auch ihrer Grösse nach unabhängig sein von der Richtung des ursprünglichen Stromes.

Hier war der Sitz der secundär-elektromotorischen Kraft auf eine einzige Grenze zweier ungleichartigen Elektrolyte beschränkt. Umgekehrt vermag man aus ungleichartigen Elektrolyten eine Ladungssäule gleich der RITTER'schen, nur freilich viel schwächer wirksam, aufzubauen.

Dies gelingt gut genug, um die Richtigkeit des Principis zu beweisen, mit Hülfe runder Pappscheiben, wie man sie, mit Flüssigkeit getränkt, als Zwischenleiter bei den VOLTA'schen Säulen alter Bauart anzuwenden pflegte. Man weicht davon eine Anzahl in Kochsalzlösung, eine gleiche Anzahl [405] in verdünnter Schwefelsäure auf, und baut auf jedem der Hilfsbüsche eine Hälfte der Säule auf, indem man mit Salz beginnt, Säure folgen lässt, dann Salz, dann Säure, u. s. f. bis man mit Säure schliesst, und zuletzt beide Säulenhälften durch einen Salzbausch verbindet. Es hat keine Schwierigkeit, bei Gegenwart eines hinreichenden ausserwesentlichen Widerstandes, das Wachsen der secundär-elektromotorischen Kraft mit wachsender Anzahl der Wechsel zwischen Salz und Säure nachzuweisen.

Eine Säule aus abwechselnd mit Kochsalz- und Kalihydratlösung getränkten Pappscheiben aufgebaut, gewährt das merkwürdige Schauspiel einer Ladungssäule, deren Strom dem ursprünglichen gleichgerichtet ist.

Es bleibt mir übrig, einen Begriff von der absoluten Stärke der hier stattfindenden Wirkungen mitzutheilen. Folgendes ist Alles, was ich in dieser Beziehung vermag. Ein auf den Hilfsbüschen befindlicher, mit der verdünnten Schwefelsäure von 1.13 Dichte getränkter balkenförmiger Bausch wurde eine Minute lang dem Strome der dreissigliederigen GROVE'schen Säule ausgesetzt, und dann durch den Multiplicator von 4650 Windungen entladen, dessen halbe Länge aber nur benutzt und dessen Empfindlichkeit ausserdem durch Vorlegen einer Nebenschliessung sehr vermindert wurde. Es erfolgten 6° Ausschlag. Nachdem diese Wirkung unmerklich geworden war, wurde in den Multiplicatorkreis eine kleine Säure-Alkalikette mit Platinelektroden aufgenommen. Obschon sie den Widerstand des Kreises um ihren eigenen vermehrte, trieb sie doch

die Nadel im ersten Ausschlage bis auf 40° . Ihre elektromotorische Kraft ist also sehr viel grösser, obschon bei der grossen Schwingungsdauer der Nadel allerdings in Anschlag kommt, dass die Kraft der Säure-Alkalikette annähernd beständig bleibt, während die der Polarisation im schnellen Sinken begriffen ist.

Vollends erscheint die secundär-elektromotorische Kraft an der Grenze der Elektrolyte klein im Vergleich zu der des ursprünglichen Stromes. Es würden Vorrichtungen von, wie ich glaube, bisher unerreichter Vollkommenheit dazu gehören, um diese neue Art der Polarisation bereits während der Dauer des [406] ursprünglichen Stromes, durch Veränderung seiner Stärke bemerklich zu machen, wie dies mit der Polarisation an der Grenze von Metallen und Elektrolyten der Fall ist, und es ist deshalb leicht erklärlich, dass sie in den messenden Versuchen an Ketten mit mehreren flüssigen Leitern nicht in die Augen gefallen ist.

Was die Ursache der neuen secundär-elektromotorischen Erscheinung betrifft, so könnte man vielleicht daran denken, ob nicht für die Elektrolyte etwas Aehnliches stattfindet, wie für die Metalle nach PELTIER. Aber abgesehen davon, dass thermoöktrische Ströme bei Elektrolyten noch nicht nachgewiesen sind — in den Versuchen von NOBILI und mir¹ handelt es sich um poröse Halbleiter, die mit Elektrolyten getränkt sind — habe ich mich auch mittels eines Thermometers, an dem ich $\frac{1}{50}^{\circ}$ C. ablesen konnte, ganz unmittelbar überzeugt, dass die Temperatur an der von dem Strom der dreissigliederigen GROVE'schen Säule durchflossenen Grenze von Kochsalzlösung und verdünnter Schwefelsäure von der Richtung des Stromes unabhängig ist.

Es liegt denn auch wohl unstreitig näher, die neue Art der Polarisation in Beziehung zu setzen zur elektrolytischen Wirkung des Stromes, auf der ja auch die Polarisation der metallischen Elektroden beruht. Indem der Strom die Grenze zweier ungleichartigen Elektrolyte überschreitet, muss er die elektropositiven Bestandtheile der Flüssigkeit, die er verlässt, und die elektronegativen derjenigen, in die er eintritt, freimachen, und die freigewordenen zur Verbindung antreiben, wenn dieselbe möglich ist. So kann zwischen den beiden Flüssigkeiten eine Schicht einer dritten entstehen, und die Möglichkeit einer mit Stärke und Dauer des ursprünglichen Stromes bis zu einer gewissen Grenze wachsenden secundär-elektromotorischen Wirkung liegt am Tage.

¹ Monatsberichte u. s. w. 1852. S. 117; — MOLESCHOTT's Untersuchungen u. s. w. Bd. II. S. 253; — Untersuchungen u. s. w. Bd. II. Abth. II. S. 201. — [Hr. WILD hat seitdem reine Hydrothermoströme entdeckt. POGGENDORFF's Annalen u. s. w. 1858. Bd. CIII. S. 353.]

Dass wirklich etwas der Art stattfindet, lehrt folgender Versuch. Zwischen zwei Salzbäusche schaltete ich einen mit veilchenblauem Lackmuspapier bekleideten Wasserbausch. Nachdem der Strom der dreissigliederigen GROVE'schen Säule [407] einige Zeit hindurchgegangen, fand ich das Lackmuspapier da, wo der Strom darin eingetreten war, entschieden gebläut, da, wo er es verlassen hatte, schwächer geröthet; HUMPHRY DAVY's Behauptung zuwider, wonach Färbung von Reagenzpapieren durch Ionen nicht anders als an den Poldrähten stattfinden sollte.

In der That trifft an der ersten Stelle das mit dem positiven Strom wandernde Natrium den gegen den Strom wandernden Sauerstoff, der von der Zersetzung des Wassers herrührt, und kann damit Natron bilden; während das elektronegative Chlor an der anderen Grenze mit dem Wasserstoff Chlorwasserstoffsäure bildet. Das Natron und die Chlorwasserstoffsäure aber finden keine elektronegativen und -positiven Stoffe, mit denen sie sich verbinden könnten, und treten deshalb aus dem elektrochemischen Spiel der Molekeln aus, indem sie ihre Ladung beziehlich dem Wasserstoff und Sauerstoff übergeben.

Es ist hiernach wohl sehr wahrscheinlich, dass die gegebene Erklärung der Polarisation an der Grenze ungleichartiger Elektrolyte im Allgemeinen die richtige sei. Meine Bemühungen aber, in der Ausführung dieser Theorie noch einen Schritt weiter zu thun, sind erfolglos geblieben. Ich wünschte nämlich eine Anordnung herzustellen, die in Bezug auf diese neue Art der Polarisation dasselbe leistete, wie die GROVE'sche Gaskette in Bezug auf die RITTER'sche Ladung. Als ich aber auf sehr mannigfaltige Art Ketten mit mehreren flüssigen Leitern nach dem Schema anordnete: Chlornatrium, Chlorwasserstoffsäure, Wasser, Natron, Chlornatrium, erhielt ich stets einen Strom in der Richtung von der Säure durch das Wasser zur Basis, oder, wie man leicht sieht, negativer Polarisation entsprechend, wenn man sich Säure und Basis durch den Strom ausgeschieden denkt, während Wasser zwischen Chlornatriumlösung, wie wir oben fanden, vielmehr positive Polarisation giebt.

Befremdend ist denn auch, vom Standpunkt der obigen Theorie aus, der Mangel an Uebereinstimmung zwischen der elektrochemischen Beschaffenheit der Flüssigkeiten und der Richtung, in der sie, zwischen Kochsalz durchströmt, secundär-elektromotorisch wirken. Unter den Flüssigkeiten, die nega- [408] tive Polarisation gaben, befinden sich saure, neutrale und alkalische; unter den positiv wirksamen, gleichfalls neutrale und alkalische.

Unstreitig ist es jetzt noch nicht an der Zeit, eine in's Einzelne gehende Deutung dieser verwickelten Erscheinungen zu geben, wo sie

erst in so geringer Ausdehnung studirt sind und die Lehre von der Elektrolyse überhaupt erst im Entstehen begriffen ist. Wenn ich aber diese Untersuchung schon jetzt veröffentliche, so geschieht es, weil ich vor der Hand keine Veranlassung habe, sie weiter fortzusetzen. Was ich selber dabei beabsichtigte, war nur, mich zum Zweck gewisser thierisch-elektrischen Versuche über die verschiedenen secundär-elektromotorischen Wirkungen zu unterrichten, die beim Durchströmen einer irgendwie beschaffenen Reihenfolge von feuchten Leitern stattfinden. Dies mag es entschuldigen, dass sich z. B. unter den obigen Zusammenstellungen ungleichartiger Elektrolyte keine einzige findet, von der nicht Kochsalzlösung das eine Glied ausmachte.
