

II.

Ueber innere Polarisation poröser, mit Elektrolyten getränkter Halbleiter.

(Gelesen in der Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 4. August 1856.)¹

In der am 17. Juli der Akademie gemachten Mittheilung habe ich eine neue Art von Polarisation beschrieben, welche ihren Sitz an der Grenze ungleichartiger Elektrolyte hat, die vermöge ihrer verschiedenen Dichte auf einander gelagert sind. Im Folgenden werde ich eine zweite Art von Polarisation beschreiben, die sich in solchen Theilen von Kreisen bemerklich macht, welche scheinbar nur aus Elektrolyten bestehen, und die sich mit jener ersten Art, wenn nicht zu ihrer Scheidung besondere Vorkehrungen getroffen sind, algebraisch zu summiren pflegt.

Die Vorrichtungen zu Beobachtung dieser Polarisation sind im Wesentlichen ganz dieselben, die in der vorigen Abhandlung vorkamen, eine vielgliederige GROVE'sche Säule, der Multiplicator von 24160 Windungen, die beiden Paare von Zuleitungsgefässen, und die Wippe nebst dem in gegebenen Zeiträumen sie bewegendem Uhrwerk. Ebenso sind stets dieselben Vorsichtsmaassregeln wie dort, hinsichtlich der Isolation der beiden Kreise von einander, der Gleichartigkeit des Multiplicatorkreises u. d. m., als mit äusserster Sorgfalt getroffen zu denken.

Man stelle sich nun die Vorrichtung in der oben S. 6. 7 beschriebenen Gestalt vor, wo die beiden Paare von Zuleitungsgefässen mit Zuleitungsbüschchen versehen, und über sie gebrückte Hilfsbüschchen an Stelle der Hilfsgefässe getreten sind. Wir wollen dies die Hförmige Anordnung nennen, da, wenn die Hilfsbüschchen sowohl als der über sie gebrückte durchströmte Büsch von der Art sind, die ich die balkenförmige nenne (s. oben S. 7) und die hier die bequemste ist, die drei balkenförmigen Büschchen zusammen die Gestalt eines H bilden, dessen Querstück der auf

¹ Monatsberichte u. s. w. 1856. S. 450. — Auch abgedruckt in MOLESCHOTT'S Untersuchungen u. s. w. 1858. Bd. IV. S. 158.

Polarisation zu prüfende, abwechselnd dem Säulen- und dem Multiplikatorkreis angehörige Leiter A der vorigen Abhandlung (s. oben S. 3) darstellt.

[451] Es wurde gesagt, dass man, bei dieser Form des Versuches, die Polarisation an der Grenze ungleichartiger Elektrolyte mit Sicherheit nur dann beobachten könne, wenn der die Hülfsbäusche und den darüber gebrückten balkenförmigen Bausch tränkende Elektrolyt ein verhältnissmässig gut leitender sei. Ist dies nicht der Fall, so treten Störungen auf, welche eben auf der neuen hier darzulegenden Art von Polarisation beruhen.

Wird z. B. der das Querstück des H bildende balkenförmige Bausch mit destillirtem oder Brunnen-Wasser getränkt über die mit Kochsalzlösung getränkten, die Schenkel des H vorstellenden Hülfsbäusche gebrückt, so sollte rein positive Wirkung erfolgen, nach dem zu urtheilen, was sich mit dem heberförmigen Wasserrohr zwischen den mit Kochsalzlösung gefüllten Hülfsgefässen zuträgt (s. oben S. 6). Man erhält aber einen negativen Ausschlag, dem ein stärkerer positiver Rückschwung folgt. Die grössere Stärke des Rückschwunges beruht nicht etwa auf der Entladung der polarisirten Platinenden des Multiplicators, denn lässt man eine gewisse Zeit zwischen Oeffnung des Säulen- und Schliessung des Multiplicatorkreises, so erfolgt ein rein positiver Ausschlag. Dasselbe ist der Fall, wenn die Dauer der Durchströmung eine gewisse Grenze überschreitet, endlich wenn man den balkenförmigen Bausch sehr kurz nimmt. Verlängert man ihn hingegen, so tritt die positive Wirkung mehr und mehr, zuletzt bis zur Unmerklichkeit, zurück.

Es ist also klar, dass man es mit zwei secundär-elektromotorischen Wirkungen zu thun hat, einer positiven, die wir schon kennen, an der Grenze des Wassers und der Kochsalzlösung, und einer negativen, welche, flüchtiger als jene, anfangs schneller, dann langsamer mit der Dauer der Durchströmung wächst, und deren Stärke merkwürdigerweise von der Länge des durchströmten Wasserbausches abzuhängen scheint.¹

¹ Dieser letztere Umstand erklärt, weshalb in dem oben S. 8. 9 beschriebenen Versuche nach dem Schema des PELTIER'schen Kreuzes ein Wasserbausch ohne Gefahr vor Täuschung angewendet werden konnte. Da nur eine sehr kurze Strecke der vom Strom durchflossenen Hälfte des Bausches sich nachmals im Multiplicatorkreise befand, musste die secundär-elektromotorische Wirkung, die uns hier beschäftigt, verschwinden gegen die Polarisation an der Grenze des Wassers und der Kochsalzlösung. Die in diesem Aufsatz enthaltenen Erfahrungen sind es beiläufig, die mich bestimmten, die Heberöhrchen zwischen den Hülfsgefässen (s. oben S. 3) nicht mit Blase, Fliesspapier oder sonst einem Stoff der Art zu verschliessen, ob schon dies in vielen Fällen allerdings ohne Schaden hätte geschehen können.

[452] Es gelingt leicht, diese neuhinzugesetzte Wirkung von der ersteren getrennt darzustellen, indem man auch die Hilfsbäusche mit Wasser statt mit Kochsalzlösung trinkt. Alsdann hat der Säulenstrom innerhalb der Strecke, die nachher zu einem Theil des Multiplicatorkreises wird, keine Grenze ungleichartiger Elektrolyte zu überschreiten, die erstere Art der Polarisirung ist ausgeschlossen und mit Kochsalzlösung oder sonst einer gutleitenden Flüssigkeit in den Hilfsbäuschen und dem balkenförmigen Bausch erhält man, wie aus der vorigen Abhandlung hervorgeht, keine Spur von secundär-elektromotorischer Wirkung. Mit Wasser dagegen erfolgt ein starker negativer Ausschlag.

Es giebt eine andere Art, die neue secundär-elektromotorische Wirkung zu beobachten, welche man die Methode der vier Bäusche nennen kann, und welche geeignet ist, eine bessere Einsicht in deren Natur zu gestatten. Der durchströmte balkenförmige Wasserbausch ruht mit seinen beiden Enden auf den Zuleitungsbäuschen der Säule auf. Die Zuleitungsbäusche des Multiplicators sind mit Fortsätzen versehen, die ich Keilbäusche nenne, und von denen es schwer ist, ohne Abbildung ein klares Bild zu geben.¹ Es genüge zu sagen, dass sie, wagemüthig frei in die Luft ragend, in senkrechte Schneiden von etwa 15^{mm} Länge auslaufen. Diese Schneiden werden, mit Sicherheitsbäuschen bekleidet, an zwei beliebige Punkte des durchströmten Wasserbausches angelegt. Die Sicherheitsbäusche bestehen aus einigen Lagen nach den Keilbäuschen zu mit Salzlösung, nach dem Wasserbausch zu mit Wasser getränktem Fliesspapieres. Sie erfüllen hier den wichtigen Zweck, zu verhindern, dass nicht Salzlösung von den Schneiden der Keilbäusche aus in den Wasserbausch eindringe. Ge- [453] schieht dies, so mischt sich die Polarisirung an der Grenze des Wassers und der Kochsalzlösung in das Ergebniss ein, die man ja eben daraus zu verbannen sucht. Unter dem Schutz der Sicherheitsbäusche aber kann man nunmehr mittels dieser Vorrichtung ein beliebiges Stück der Länge des Wasserbausches auf eine darin entwickelte secundär-elektromotorische Kraft prüfen, und gelangt dabei zu folgenden Ergebnissen.

Rückt man mit den in beständigem Abstände gehaltenen Schneiden dem balkenförmigen Wasserbausch entlang, so erhält man, unter sonst gleichen Umständen, stets einen gleich starken negativen Ausschlag.

Legt man die Schneiden zweien von der Mitte des Bausches gleich weit entfernten Punkten seiner Länge nach an, und wählt dabei ihren Abstand bald kleiner, bald grösser, so wächst die Stärke der secundär-

¹ [Eine Abbildung der Keilbäusche findet sich in der hier als fünfte folgenden Abhandlung 'Ueber den secundären Widerstand u. s. w.']

elektromotorischen Wirkung mit jenem Abstände, vorausgesetzt, dass ein hinlänglicher ausserwesentlicher Widerstand im Multiplicatorkreise zugegen ist.

Die Stärke der secundären Wirkung wächst bis zu einer Grenze, die ich noch nicht bestimmt habe, mit der Dauer des ursprünglichen Stromes und mit seiner Dichte im durchströmten Bausche, d. h. mit dem Quotienten aus dem Querschnitt des Bausches in die Stromstärke. Diese Wirkung ist, wie schon bemerkt, sehr flüchtiger Art; natürlich kann man sie [innerhalb gewisser Grenzen] um so länger nach Entfernung des Bausches aus dem Säulenkreise nachweisen, je grösser Dauer und Dichte des ursprünglichen Stromes waren.

Aus alledem folgt, dass hier jeder durchströmte Querschnitt der Sitz einer gleich grossen secundär-elektromotorischen Kraft in der dem ursprünglichen Strom entgegengesetzten Richtung wird. Der Bausch wird zeitweise in eine Art von secundärer Säule aus gleichförmig in seinem Inneren vertheilten elektromotorischen Elementen verwandelt, und die neue Polarisation wird daher passend den Namen der inneren Polarisation erhalten, im Gegensatz zur äusseren Polarisation der Elektrolyte, welche an deren Grenze ihren Sitz hat.

Um die Natur jener secundär-elektromotorischen Elemente im Inneren des Bausches etwas näher kennen zu lernen, wird [454] es nützlich sein, unsere Versuche auf einige andere Körper auszudehnen.

Beim Tränken des durchströmten Bausches mit Hühnereiweiss, Ammoniakflüssigkeit, Essigsäure, schwefelsaurer Kupferoxydlösung nimmt man ebenfalls Zeichen innerer Polarisation wahr. Bei der letzteren Flüssigkeit sind sie fast unmerklich. Zusatz von Alkohol zum Wasser, wodurch der eigenthümliche Widerstand des letzteren erhöht wird, vermindert die Stärke der inneren Polarisation, und macht sie, bei wachsendem Alkoholgehalt, zuletzt unmerklich.

Keine von diesen Flüssigkeiten, und ebensowenig destillirtes und Brunnen-Wasser, zeigt an und für sich eine Spur von innerer Polarisation. Man kann dies mittels des heberförmigen Rohres zwischen den Hülfsgefässen zeigen, indem man alle drei mit derselben Flüssigkeit füllt. Bequemer ist es, sich einer oben offenen Hförmigen Rinne aus Gutta-percha zu bedienen, welche wagrecht zwischen den Zuleitungsgefässen der Säule und des Multiplicators aufgestellt wird, gegen deren Zuleitungsbäusche man ihre vier, mit Blase oder Fliesspapier überbundenen Enden stossen lässt.

Offenbar muss also die Substanz des Bausches selber, d. h. die Holzfaser des Papieres, hier eine Rolle spielen. Es muss daher untersucht werden, ob auch andere, im trockenen Zustand für Nichtleiter geltende

poröse Körper, wenn sie in ihren Hohlräumen Wasser oder verhältnissmässig schlecht leitende Flüssigkeiten enthalten, die Erscheinung der inneren Polarisation darbieten.

Der Erfolg dieser Untersuchung ist, dass es fast schwerer hält, poröse Körper aufzufinden, die mit Wasser oder mit einer Flüssigkeit von entsprechenden Leitungsverhältnissen getränkt, keine innere Polarisirbarkeit zeigen, als das Gegentheil. Die innere Polarisirbarkeit stellt sich somit als eine sehr allgemein verbreitete Eigenschaft feuchter poröser Körper dar.

Zur Untersuchung dienten vorzüglich zwei Methoden, die der vier Bäusche, und die der Hförmigen Anordnung, die man begreiflich noch mit anderen Materialien herstellen kann als mit Bäuschen. Doch versteht es sich von selber, dass das erstere Verfahren bei weitem allgemeiner angewendet werden kann. [455] Wo es anging, ertheilte ich den feuchten porösen Körpern die Gestalt eines Prisma's von 50^{mm} Länge und einem quadratischen Querschnitt von etwa 15^{mm} Seite. Halbflüssige Körper wurden in der Hförmigen Guttapercharinne untersucht.

Die auf innere Polarisirbarkeit geprüften Körper lassen sich in folgende vier Gruppen bringen:

I. Unorganische Körper, als da sind Kreide, Kalkstein, Thonschiefer, Trachyt, Bimsstein, Hydrophan, erhärteter Gyps, gebrannter Thon, plastischer Thon. Alle diese Stoffe, und noch manche ihnen ähnliche, zeigen mit Wasser getränkt ein mehr oder weniger hohes Maass innerer Polarisirbarkeit. Der plastische Thon¹ im lufttrockenen Zustande giebt nur eine sehr schwache, und mit dem achtfachen Gewicht Wassers angerieben, keine merkliche Spur von Polarisation. Dazwischen aber liegen alle Stufen der Wirksamkeit bis zur Erzeugung eines Ausschlages von beinahe 90°, den man mit dem Thon im guten plastischen Zustand erhält; so dass die Stärke des Polarisationsstromes, der durch ein gegebenes Prisma feuchten Thones in einem gegebenen Kreise erzeugt wird, ein Maximum besitzt in Bezug auf den Wassergehalt des Thones. Aber noch ein ganz dünnflüssiger Thonbrei gab in der Hförmigen Guttapercharinne eine deutliche secundär-elektromotorische Wirkung, welche ausblieb, wenn ich während der Uebertragung der Schliessung vom Säulen- auf den Multiplicatorkreis die Flüssigkeit in dem Querstück des H mit einem Glasstab umrührte.

Mit Kochsalz-, mit Kalihydratlösung oder, wenn ihre Natur es er-

¹ Es war derselbe Modellirthon der hiesigen Königl. Porzellan-Manufactur, dessen ich mich zur Wiederholung der thermoëlektrischen Versuche NOBILI'S bedient hatte. Vergl. Untersuchungen u. s. w. Bd. II. Abth. II. S. 201.

laubte, mit Säuren getränkt, liessen die aufgezählten Körper meist keine Spur innerer Polarisirbarkeit erkennen. Nur Bimsstein mit Schwefelsäure und Kreide mit Kalihydratlösung getränkt machen eine Ausnahme.

Deutliche Zeichen innerer Polarisirbarkeit versagten hingegen auch mit destillirtem Wasser als Tränkungsflüssigkeit: Asbest (nach der Faserichtung durchströmt), reiner Quarzsand in seinem ursprünglichen Zustande, derselbe fein gemahlen und geschlemmt, wie er von der hiesigen Königl. [456] Porzellan-Manufactur gebraucht wird,¹ gebrannte Magnesia, Schwefelblumen. Die vier letzteren Stoffe wurden in Gestalt eines dicken Breies in der Hförmigen Rinne untersucht.

Eis, Krystalle von schwefelsaurem Zink- und Kupferoxyd sind auch unwirksam; nicht zu verwundern, da man sie sich im Inneren als trocken zu denken hat, und wenn in den beiden letzteren Flüssigkeit enthalten wäre, diese doch zu den besserleitenden würde zu rechnen sein.

II. Organische, aber nicht organisirte Körper, als: Geronnenes Hühnereiweiss, geronnener Faserstoff, durch Schlagen des Blutes erhalten, Seife aller Art. Diese Körper zeigen innere Polarisirbarkeit. Die der Seife befolgt, in Bezug auf den Wassergehalt, ein ähnliches Gesetz wie die des Thones.

Blutkuchen, erstarrter Leim, seidene Schnur, Schweizer Käse, krystalisirter Rohrzucker gaben keine innere Polarisation.

III. Organisirte Pflanzentheile aller Art, oder pflanzliche Gewebe, gleichviel ob frisch, mit ihren natürlichen Säften gefüllt, oder nach der Trockniss, nach mannigfacher Verarbeitung erst mit Wasser getränkt, zeigen sehr starke innere Polarisirbarkeit. Stücke von Stengeln oder Blattstielen, von holzigen Zweigen, Prismen aus saftreichen Früchten, aus Wurzeln und Knollen geschnitten, warfen nach wenigen Sekunden Aufenthalt im Kreise der dreissiggliederigen GROVE'schen Säule die Nadel des Multiplicators für den Nervenstrom, ja oft die des Multiplicators für den Muskelstrom (4650 Windungen) mit Heftigkeit an die negative Hemmung. Das sogenannte Albumen der Pará-Nuss (des Samens von *Bertholletia excelsa*) gab allerdings keine Spur von Wirkung, schien aber auch fast vollständig zu isoliren.

Hölzerne Stäbe aus verschiedenen Holzarten in Brunnenwasser gesotten, von Querschnitt zu Querschnitt zwischen den Zuleitungsbäuschen der Säule durchströmt, und mittels der Keilbäusche abgeleitet, gaben erstaunlich starke Wirkung. Wurden sie mit Salzlösung getränkt, so war zwar die innere Polarisation noch wahrnehmbar, jedoch unvergleichlich kleiner als vorher. Wurde die Hförmige Guttapercharinne mit einem

¹ Ich verdanke ihn der Güte des Hrn. Dr. ELSNER.

[457] Brei von Eichensägespänen und Brunnenwasser gefüllt, so gab sie lebhaftere Polarisation. Wurde der Brei während der Uebertragung der Schliessung vom Säulen- auf den Multiplicatorkreis umgerührt, so blieb die Wirkung aus.

Hanfene Schnur, Baumwollendocht, geben kräftige Wirkung, so dass sich mit Hülfe dieses Verhaltens eben so sicher, aber freilich auch eben so umständlich, eine Verfälschung der Seide mit Baumwolle nachweisen liesse, wie nach ROUSSEAU's Vorschlag eine Verfälschung des Olivenöls durch dessen verminderten Widerstand.

Endlich bedarf es kaum der Erwähnung, dass hierher die innere Polarisirbarkeit des Fliesspapiere gehört, welche uns zum Ausgangspunkt für unsere ferneren Beobachtungen gedient hat.

IV. Die vierte Gruppe von Körpern wird durch die thierischen Gewebe gebildet. Die secundär-elektromotorischen Erscheinungen dieser Gewebe, mit Einschluss der Nerven und Muskeln, werde ich zum Gegenstande besonderer Mittheilungen an die Akademie machen, und begnüge mich hier mit der vorläufigen Bemerkung, dass man auch an diesen Körpern der inneren Polarisirbarkeit als einer weit verbreiteten Eigenschaft begegnet.

Wir kehren zurück zur näheren Erforschung der Erscheinung selber. Leider habe ich an unmittelbaren Ergebnissen der Beobachtung nicht viel mehr aufzuzählen.

Was die absolute Grösse der Wirkungen betrifft, so bin ich vor der Hand eben so wenig im Stande, eine allgemein vergleichbare Bestimmung dieser Grösse mitzutheilen, als mir dies für die äussere Polarisation der Elektrolyte möglich war. Doch muss ich es zweifelhaft lassen, ob nicht in günstigen Fällen die innere Polarisation der feuchten porösen Körper im Kreise der Säule selber, die sie hervorrief, bemerkt werden könne. Wenigstens liesse sich darauf der Umstand beziehen, der bei obiger Versuchsreihe sich an verschiedenen porösen Körpern ergab, dass nämlich diejenigen darunter im Allgemeinen die stärkste innere Polarisation gaben, die, mit demselben Elektrolyten getränkt, den ursprünglichen Strom am meisten schwächten. Der Unterschied in der Stärke des letzteren schien frei- [458] lich oft zu beträchtlich, um auf die secundär-elektromotorische Kraft der inneren Polarisation gedeutet zu werden; auf der anderen Seite aber fehlt es, wie sich zeigen wird, an einer nothwendigen Beziehung zwischen Widerstand und innerer Polarisirbarkeit der feuchten porösen Körper, wodurch jener Umstand erklärlich würde.

Die innere Polarisation der feuchten porösen Körper zeigt dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur, wie die gewöhnliche Polarisation an der Grenze der Elektrolyte und der Metalle. Ich stellte die ursprüngliche

Vorrichtung mit den Hilfsgefäßen voll Wasser zwischen den Zuleitungsgefäßen der Säule und denen des Multiplicators her, aber an Stelle des über die Hilfsgefäße gebrückten heberförmigen Rohres, dessen wir uns zur Untersuchung der Polarisation an der Grenze ungleichartiger Elektrolyte bedienten, trat jetzt ein System von Röhren, dessen nach abwärts gebogenen mittleren weiteren Theil ich mit Wasser und mit innerlich polarisirebaren Stoffen anfüllen und dann seine Temperatur bis zum Siedepunkt des Wassers erhöhen konnte. Es wurde Sorge getragen, dass der Widerstand des erwärmten Theiles gegen den des übrigen Multiplicatorkreises annähernd verschwand, so dass die Verminderung dieses Widerstandes durch Erhöhung der Temperatur nicht in Betracht kam. Mit Baumwollendocht und Fliesspapier gelang der Versuch nicht, insofern die innere Polarisation dieser beiden Körper sich als zu schwach erwies, um unter den Umständen des Versuches eine merkliche Wirkung am Multiplicator für den Nervenstrom zu erzeugen. Hingegen bei Gegenwart von Hanfschnur, von Thonschiefer oder von Badeschwamm in dem Rohr ergab sich bei 100° C. für die beiden ersteren Körper eine deutliche Verminderung, für den letzteren, der sehr starker innerer Polarisation fähig ist, ein gänzlich Verschwinden der secundär-elektromotorischen Wirkung.

Mit diesem, trotz den dauernden Bemühungen, die ich dem Gegenstande gewidmet habe, ziemlich kärglichen Material haben wir es nun zu unternehmen, uns eine Meinung über die Ursache der inneren Polarisation zu bilden.

[459] Zuerst will ich hier, wie bei der äusseren Polarisation der Elektrolyte, einige Vermuthungen kurz zurückweisen, auf die man beim ersten Anblick verfallen könnte.

Hier, wie dort, kann zunächst nicht an Temperatur-Unterschiede als an die Ursache der Polarisation gedacht werden. Zwar würde diese Hypothese hier mehr als dort berechtigt sein, insofern es nicht an Spuren fehlt, dass an der Uebergangsstelle des Stromes aus einem besseren in einen schlechteren, und an der aus einem schlechteren in einen besseren Leiter, verschiedene Erwärmung stattfindet, und insofern es sich hier um feuchte poröse Körper handelt, an denen Thermostrome wirklich nachgewiesen sind. Zu den Temperaturströmen am menschlichen Körper und den Thonthermostromen NOBILI's kann ich jetzt beiläufig noch ganz ähnliche Ströme hinzufügen, die ich an Fliesspapierbäuschen beobachtet habe. Allein hier so wenig wie bei der äusseren Polarisation ist es mir gelungen, unter den Umständen meiner Versuche, mittels des oben S. 10 erwähnten Thermometers, einen Temperatur-Unterschied nachzuweisen, obschon nicht unmöglich wäre, dass bei einer anderen Anordnung ein

solcher bemerklich würde; und ausserdem sprechen noch eine Menge Gründe gegen einen solchen Ursprung der neuen secundär-elektromotorischen Kraft.

Es handelt sich vielmehr sichtlich dabei, wie schon oben S. 16 bemerkt wurde, um Erzeugung sehr kleiner negativ elektromotorischer Kräfte auf dichtgedrängten Punkten des feuchten porösen Körpers, und die zur Erklärung dieser Thatsache zuerst zu lösende Frage ist die nach den Eigenschaften, welche poröse Körper, und nach denen, welche Elektrolyte besitzen müssen, damit erstere, mit letzteren getränkt, innere Polarisirbarkeit darbieten.

Man könnte, mit Hinblick auf die pflanzlichen und thierischen Gewebe, daran denken, dass in einem innerlich polarisirbaren Körper ein häufiger Wechsel zweier Elektrolyte stattfindet, an deren Grenze negative äussere Polarisirbarkeit entwickelt wird. Diese Meinung ist unhaltbar gegenüber der inneren Polarisirbarkeit gewisser anderen Körper, z. B. des mit destillirtem Wasser getränkten Hydrophans.

[460] Die für die innere Polarisirbarkeit wesentlichen Eigenschaften der feuchten porösen Körper können weder chemische noch mechanische sein. Zwischen Holzfaser, Kieselsäure, kohlensaurem Kalk einerseits, und destillirtem Wasser andererseits, ist wohl an keine chemische Wechselwirkung, auch unter dem Einflusse des Stromes, zu denken. Was aber ihre physische Beschaffenheit betrifft, so bieten die innerlich polarisirbaren Körper alle erdenklichen Abänderungen des festen Aggregatzustandes dar, während innerlich polarisirende und nichtpolarisirende Körper mitunter ganz gleiche Aggregatzustände zu besitzen scheinen. Ich erinnere nur an Sandstein, Seife, geronnenen Faserstoff und Thonbrei, welche alle innere Polarisirbarkeit besitzen, während Asbest, Käse, Leim und Magnesiasteig die Erscheinung nicht zeigen. Das Einzige, was sich aus einer Betrachtung der mechanischen Eigenschaften der innerlich polarisirbaren Körper entnehmen lässt, ist, dass die Stärke der inneren Polarisirbarkeit einigermaassen gleichen Schritt zu halten scheint mit der Annäherung der festen Theilchen aneinander. Also z. B. ist die innere Polarisirbarkeit des Kalksteins, des Holzes und des durch Schlagen gewonnenen Faserstoffes stärker als die der Kreide, des Fliesspapiers und des Blutkuchens. Auch gelang es mir durch einen während des Versuches passend ausgeübten Druck die innere Polarisirbarkeit des Fliesspapiers scheinbar zu erhöhen; aber ich versuchte vergeblich, einem lockeren Haufwerk fester Theilchen, das mit Wasser getränkt keine innere Polarisirbarkeit zeigte, wie dem Teig von Schwefelblumen oder gebrannter Bittererde, solche durch Zusammendrücken zu ertheilen.

Von eben so geringer Bedeutung ist für die innere Polarisirbarkeit

offenbar die elektrochemische Beschaffenheit der tränkenden Elektrolyte. Wasser, insbesondere destillirtes, haben wir zur Tränkung der porösen Körper, welche innere Polarisation zeigen sollen, am meisten geeignet gefunden; aber auch Essigsäure, schwefelsaure Kupferoxydlösung und Ammoniakflüssigkeit lassen die Erscheinung in geringem Grade zu, während Kochsalzlösung, die Mineralsäuren, Kalihydratlösung, nur ausnahmsweise eine Spur davon wahrzunehmen erlauben.

Dagegen drängt sich im Lauf der Versuche sofort die Be- [461] merkung auf, deren denn auch gleich Anfangs Erwähnung geschah, dass nämlich die Elektrolyte, mit denen getränkt poröse Körper innerlich polarisierbar werden, sämmtlich ein gewisses, beträchtliches Maass eigenthümlichen Widerstandes besitzen. Dabei handelt es sich ganz bestimmt um den eigenthümlichen Widerstand, und nicht etwa darum, dass der Widerstand des innerlich zu polarisirenden Körpers einen grossen Theil des Gesamtwiderstandes des Kreises ausmache. Dies geht daraus hervor, dass, trotz der grösseren darin herrschenden Stromdichte, ein mit Salzlösung oder verdünnter Schwefelsäure getränkter Zwirnsfaden doch keine Spur von innerer Polarisation zeigt.

Da die wesentliche Bedingung für das Zustandekommen innerer Polarisation von Seiten des Elektrolyten sich somit auf dessen elektrisches Leitvermögen bezieht, so erscheint es rathsam, auch einmal die innerlich polarisierbaren porösen Körper aus diesem Gesichtspunkte zu betrachten. Und wirklich bietet sich dabei alsbald eine einfache und in den meisten Fällen ausreichende Erklärung der neuen Thatsachen dar.

Zunächst ist es an der Zeit zu bemerken, dass die secundär-elektromotorischen Wirkungen der feuchten porösen Körper ihrem Gesetze nach genau dieselben sind, die man erwarten sollte von einem Stück wohl- ausgeglühter, also metallähnlich leitender Kohle, die mit irgend einem Elektrolyten getränkt, dem Strom ausgesetzt würde. Jedes beiderseits vom Elektrolyten gespülte Kohlenplättchen, welches der Strom durchläuft, müsste wirken wie eine metallische Zwischenplatte, es müssten sich daran die Anionen und Kationen ausscheiden, und in Folge davon das Plättchen der Sitz einer Polarisation der gewöhnlichen Art werden.

Ich habe dies durch den Versuch bestätigt. Verkohlte Zweige vom Faulbaum (*Prunus Padus*) und von Erlen (*Alnus*), wie sie zur Bereitung von Schiesspulver gebraucht werden, die ich aber nachträglich ausgeglüht hatte, tränkte ich mit Wasser, Kochsalzlösung, verdünnter Schwefelsäure, schwefelsaurer Kupferoxydlösung. Bereits nach kurzem Aufenthalt im Kreise eines einzigen GROVE'schen Bechers gaben sie die kräftigsten Wirkungen ganz nach demselben Gesetze, wie der frische [462] Zweig es gethan haben würde. So verhielten sich beiläufig auch Cylinder

erstarrten Leimes, in dem Messingfeilspäne vertheilt waren, und die ich mir dadurch verschaffte, dass ich den mit Feilspänen gemengten Leim in geölten Reagenzgläsern erstarren liess und das Glas über dem entstandenen Cylinder zertrümmerte. Verschiedene Kohlenstücke wirkten übrigens sehr verschieden kräftig, wie es ja seit langer Zeit bekannt ist, dass die Leitung der Kohle ausserordentlichen Schwankungen unterworfen ist.

Unter anderen Unregelmässigkeiten, die hier für uns von keiner Bedeutung sind, bot sich aber eine dar, die wohl unserer Aufmerksamkeit werth ist. Tränkte ich nämlich nach einander ein und dasselbe Kohlenstück mit Wasser und mit Kochsalzlösung, so sollte, erwartete ich, die durch gleich lange Schliessung einer und derselben Kette bewirkte Polarisation im ersten Falle schwächer ausfallen als im letzteren. Keinesweges traf dies zu, sondern nicht selten war die Polarisation in der mit Wasser getränkten Kohle trotz der sehr viel geringeren Stromstärke bedeutend stärker als in der mit Salzlösung.

Man kann diese Erscheinung so auffassen, dass man sich vorstellt, die in der Kohle oder dem mit Messingspänen erfüllten Leimcylinder stattfindende Polarisation, und die von uns sogenannte innere Polarisation der feuchten porösen Körper, hätten mit einander nichts gemein, als das Gesetz, wonach die secundär-elektromotorischen Kräfte im Inneren des Leiters vertheilt sind. Ihre physische Ursache sei übrigens ganz verschieden; und man kann alsdann die Art der inneren Polarisation, die den Gegenstand dieser Abhandlung bildet, die ächte, und die der Kohle und des Leimcylinders voll Messingspäne die unächte innere Polarisation nennen. Man kann sich vorstellen, die sich oft zeigende stärkere innere Polarisation der Wasserkohle im Gegensatz zu der der Salzkohle beruhe darauf, dass die Kohle in jenen Fällen noch zum Theil die ächte innere Polarisation des Holzes behalten habe, und dass diese sich bei der Wasserkohle zur unächtigen inneren Polarisation hinzufüge, welche bei der Salzkohle allein hervortrete.

Viel einfacher und ohne Zweifel naturgemässer ist es wohl, folgendermaassen zu schliessen. Es gibt nur eine Art der in- [463] neren Polarisation; die vermeintlich ächte der feuchten porösen Körper und die unächte der Kohle und des Leimcylinders beruhen auf derselben physischen Ursache.

Die Körper, welche nur mit schlechtleitenden Elektrolyten getränkt, innere Polarisirbarkeit zeigen, gelten allerdings im trockenen Zustande gemeinhin für Nichtleiter, wenigstens im Gebiete des Galvanismus. Im Gebiete der Reibungselektricität, wo in dieser Beziehung schärfer unterschieden wird, gelten aber bereits deren viele für Halbleiter. Berührt

man damit den Knopf eines geladenen Elektroskopes, so fallen die Goldblätter langsam zusammen. Jene Körper leiten also, wenn auch noch so schwach; und in sehr dünnen Schichten kann sogar ihr Leitvermögen nicht ganz unbedeutend sein.

Dabei ist anzunehmen, dass sie nach Art der Metalle, physisch, nicht elektrolytisch leiten. Wenn sie folglich den Strom in einen Elektrolyten ein- oder aus ihm herausführen, so werden daran, wie an metallischen Elektroden, die Zersetzungstoffe ausgeschieden werden; und es können, ja es müssen sogar dergestalt secundär-elektromotorische Kräfte in umgekehrter Richtung des ursprünglichen Stromes zu Stande kommen, ganz wie dies bei Zersetzung des Wassers zwischen Platinelektroden der Fall ist.

Wollte man durch Elektroden aus irgend einem der obigen Halbleiter, die man in irgend einen Elektrolyten tauchen liesse, merkliche Ladungen zu Wege bringen, so würde dies aus leicht begreiflichen Gründen fehlschlagen. Keine Säule würde kräftig, kein Multiplicator empfindlich genug sein, damit eine Wirkung wahrgenommen würde. Leichter würde dies schon gelingen, wenn man, anstatt den schlechten Leiter in Gestalt von Elektroden in den Kreis zu bringen, ihm die Form einer ausnehmend dünnen Zwischenplatte zu ertheilen vermöchte. Am zweckmässigsten aber würde die Anordnung, wenn man nicht bloss eine einzige solche dünne Zwischenplatte, sondern deren eine gewisse, nach den Umständen verschiedene Anzahl in den Kreis bringen könnte.

Diese Anordnung leistet indess noch nicht ganz was sie soll. Man sieht nämlich, dass dabei auch mit gutleitenden Elektrolyten Ladung eintreten müsste, ja sogar, wegen des [464] geringeren Widerstandes, noch stärker, wenn man, wie wir dies in dieser Verhandlung bis auf Weiteres thun wollen, davon absieht, dass ein und derselbe Strom an der Grenze verschiedener Elektrolyte und Halbleiter vermuthlich nicht stets einerlei secundär-elektromotorische Kraft erzeugt. Dies nun scheint mit unseren Versuchen im Widerspruch.

Allein jetzt stelle man sich die halbleitenden Zwischenplatten von unzähligen kleinen Oeffnungen durchbohrt vor, so dass der Elektrolyt frei durch sie zusammenhängt. Er wird nun eine Nebenschliessung für den übrigen Theil der Zwischenplatten abgeben, und die Folge wird sein, dass der Stromtheil, der noch durch die Zwischenplatten selber geht und der allein die secundär-elektromotorische Kraft erzeugt, abhängig wird von dem eigenthümlichen Widerstande des Elektrolyten. Er wird um so kleiner, je besser der Elektrolyt leitet; und um so kleiner wird folglich die secundär-elektromotorische Kraft. Es kommt aber noch hinzu, dass die Wirkung, die diese Kraft nachher im Multiplicatorkreise hervorzu-

bringen vermag, abermals geschwächt wird durch die Nebenschliessung, die der durch die Oeffnungen der Zwischenplatten zusammenhängende Elektrolyt darbietet, und folglich um so kleiner wird, je geringer der eigenthümliche Widerstand des Elektrolyten, so dass sie, bei einem gewissen hohen Grade von Leitungsfähigkeit des letzteren, gänzlich verschwinden kann. Freilich wird, mit abnehmendem Widerstande des Elektrolyten, auch die Stromstärke zunehmen. Allein man sieht, dass die Verminderung der secundär-elektromotorischen Wirkung aus jenen Gründen ihre Vermehrung aus diesem Grunde leicht überwiegen könne.

Da nun andererseits mit einem Elektrolyten von unendlich grossem Widerstande die secundär-elektromotorische Wirkung offenbar gleichfalls verschwindet, so ist deutlich, dass ihre Stärke, bezogen auf den eigenthümlichen Widerstand des tränkenden Elektrolyten, ein Maximum haben, und dass dieses Maximum bei um so geringerem Widerstande des Elektrolyten stattfinden müsse, je geringer der Widerstand des porösen Halbleiters ist.

[465] Man sieht ferner, dass was hier vom eigenthümlichen Widerstande des Elektrolyten und des porösen Halbleiters gesagt wurde, auch Anwendung findet auf das Verhältniss der Grösse der Oeffnungen in den Zwischenplatten zu deren übriger Oberfläche. Verschwinden die Oeffnungen gegen die übrige Oberfläche, so muss dies für die secundär-elektromotorische Wirkung im Wesentlichen dieselbe Folge nach sich ziehen, als ob der eigenthümliche Widerstand des Elektrolyten verhältnissmässig ein sehr grosser wäre. Verschwindet dagegen der stehengebliebene Theil der Zwischenplatten gegen die Oeffnungen, so wird dies für die secundär-elektromotorische Wirkung so sein, als ob der eigenthümliche Widerstand des Elektrolyten gegen den des porösen Halbleiters verschwände.

Mit Hülfe dieser Vorstellung hat es keine Schwierigkeit mehr, sich von den hauptsächlichsten Erscheinungen der inneren Polarisations-Rechen-schaft zu geben. Dass diese dabei wirklich die Gesetze befolgen müsse, die wir oben S. 15. 16 gefunden haben, und mit steigender Temperatur an Kraft abnehmen könne, braucht nicht erst bemerkt zu werden. Sodann ist deutlich, weshalb ein und derselbe poröse Körper, in welchem, wenn er vollständig getränkt ist, stets dieselbe räumliche Anordnung des Elektrolyten und des halbleitenden Gerüsts stattfindet, folglich mit Flüssigkeiten von immer kleinerem Widerstande getränkt, bei einem gewissen mittleren Grade dieses Widerstandes die stärkste secundär-elektromotorische Wirkung giebt. So gab Fliesspapier mit verdünntem Alkohol getränkt nur schwache innere Polarisations; starke mit destillirtem und Brunnen-Wasser; schwächere mit Essigsäure, Ammoniak, schwefel-

saurer Kupferoxydlösung, unmerkliche mit Kochsalzlösung, Salpetersäure u. d. m.

Hat man zwei poröse Körper, in denen man nahezu eine und dieselbe räumliche Anordnung des Elektrolyten und des halbleitenden Gerüsts annehmen kann, deren eigenthümlicher Widerstand aber sehr verschieden ist, so findet sich's, in Uebereinstimmung mit unserer Theorie, dass der besserleitende Körper Zeichen innerer Polarisation noch mit Elektrolyten von so kleinem Widerstande giebt, dass der schlechtleitende Körper damit ganz unpolarisierbar erscheint. So geben Holz und [466] mangelhaft geglühte Kohle mit Wasser stärkere innere Polarisation als mit Kochsalzlösung, während wohlgeglühte Kohle sich umgekehrt verhält.

Natürlich giebt es einen Grad des Widerstandes des porösen Gerüsts, wo auch bei schlechtleitenden Elektrolyten kein merklicher Stromtheil hindurch kann, und deshalb die secundär-elektromotorische Wirkung verschwindet. So erklärt sich's, dass Quarzsand, Schwefelblumen, Seide keine innere Polarisation wahrnehmen liessen. Dass die Kieselsäure im amorphen Zustande, wie im Hydrophan, besser leitet, als im krystallisirten, überrascht nicht nach dem ähnlichen Verhalten des Diamants und der Kohle, des Zinnobers und des schwarzen Schwefelquecksilbers.¹

Erlaubt es die Beschaffenheit eines porösen Halbleiters, das Verhältniss der in einem gegebenen Raum enthaltenen Menge seiner eigenen Substanz und eines Elektrolyten nach Belieben abzustufen, so bestätigt sich was oben hinsichtlich des Einflusses einer solchen Veränderung auf die Grösse der secundär-elektromotorischen Wirkung gesagt wurde. So haben wir an Thon und Seife bei einem möglichst kleinen sowohl, als bei einem sehr grossen Wassergehalt die secundär-elektromotorische Wirkung vermisst, während sie bei einem gewissen mittleren Feuchtigkeitsgrad einen oberen Grenzwert erreicht; und so fanden wir (s. oben S. 21), dass die innere Polarisirbarkeit des kohlen-sauren Kalkes, der Holz-faser und des geronnenen Faserstoffes mit der Verdichtung wuchs.

Auf das verschiedene Verhältniss der mit dem Elektrolyten erfüllten Hohlräume zum halbleitenden Gerüst könnte man versucht sein, auch den oben S. 19 erwähnten Umstand zurückzuführen, dass von zwei mit demselben Elektrolyten getränkten Halbleitern, welche ungleich stark innerlich polarisierbar sind, derjenige sich in der Regel als der bessere Leiter im getränkten Zustand erweist, der die schwächere secundär-elektromotorische Wirkung giebt. Der verschiedene Widerstand der Halbleiter selber kann der Grund nicht sein; denn alsdann [467] käme gerade

¹ Vgl. RIESS, die Lehre von der Reibungselektricität. Berlin 1853. Bd. I. S. 37. §. 30.

umgekehrt dem besseren Leiter die stärkere Polarisirung zu. Aber auch die eben angedeutete Vermuthung scheint nicht zuzutreffen. Wenigstens fand ich, dass von zwei gleich grossen Stücken Kreide und Bimsstein, von denen letzterer bei grösserem Widerstande die stärkere Polarisirung zeigt, nach einstündigem Sieden das Stück Bimsstein die grössere Wassermenge aufgenommen hatte.

Wie dem auch sei, die gegebene Theorie schliesst sich den Thatsachen hinreichend an, um für die richtige gelten zu können. Immerhin bleiben schon aus dem Kreise meiner bisherigen Erfahrungen manche übrig, die sich ihr nicht zu fügen scheinen. Dahin gehört z. B. der Fall der Kreide, welche mit Kalihydrat getränkt beträchtlich stärkere innere Polarisirung zeigt, als mit Wasser, während man das Gegentheil, ja ein völliges Verschwinden der Polarisirung mit der Kalilauge erwarten sollte. Jedoch ist nicht zu vergessen, dass ausser den bereits angedeuteten Hilfsmitteln der Theorie zur Erklärung derartiger Abweichungen — verschiedener Widerstand des Elektrolyten und des porösen Halbleiters, und verschiedene räumliche Anordnung beider — noch ein Umstand in Betracht kommt, den wir bisher absichtlich ausser Spiel gelassen haben, der aber möglicherweise einen sehr bedeutenden Einfluss übt. Dies ist die mit verschiedenen Stoffen, vielleicht, ja unzweifelhaft, sehr verschiedene elektromotorische Kraft der secundären Kette: Halbleiter, Anion, Elektrolyt, Kation, Halbleiter, auf deren Erzeugung durch den ursprünglichen Strom die innere Polarisirung beruht. Es mögen zwischen den Halbleitern selber, in Bezug auf ihre Polarisationsfähigkeit, Unterschiede stattfinden, wie zwischen den Metallen, und auch die verschiedenen Elektrolyte mögen, in Verbindung mit dem nämlichen Halbleiter, mehr oder weniger günstig wirken.

Ich bemerke noch, dass die Art, wie in dieser Theorie die Leitung des Stromes in den feuchten porösen Halbleitern zum ersten Mal von mir aufgefasst ist, überhaupt die richtigere sein dürfte, und geeignet scheint, einen Anhalt zu bieten zur besseren Beurtheilung der auffallenden elektromotorischen Erscheinungen, die uns die Haut des Menschen gezeigt hat, der Ströme [468] wegen ungleichzeitiger Benetzung,¹ der Temperaturströme,² der Ströme beim Andrücken von Bäuschen,³ die alle

¹ Monatsberichte u. s. w. 1852. S. 123; — MOLESCHOTT'S Untersuchungen u. s. w. Bd. II. §. 259; — Untersuchungen u. s. w. Bd. II. Abth. II. S. 218.

² Monatsberichte u. s. w. 1852. S. 120; — MOLESCHOTT'S Untersuchungen u. s. w. Bd. II. S. 256; — Untersuchungen u. s. w. A. a. O. S. 206.

³ Monatsberichte u. s. w. 1852. S. 125; — 1854. S. 289; — MOLESCHOTT'S Untersuchungen u. s. w. Bd. II. S. 261; — Bd. IV. S. 6; — Untersuchungen u. s. w. A. a. O. S. 222. 268. 322.

ihr Entsprechendes bei den Metallen haben. Auch die NOBILI'schen Thonthermoströme, und die oben S. 20 erwähnten Thermoströme an Fliesspapierbüschen dürften aus demselben Gesichtspunkte zu betrachten sein, d. h. nicht als Thermoströme der Elektrolyten, sondern als solche der metallisch, nicht elektrolytisch leitenden Halbleiter, die mit den Elektrolyten getränkt sind. Dies ist deshalb wahrscheinlich, weil nach NOBILI¹ nur mit Thon, nicht mit Kalk, Baryt und Gyps, diese scheinbaren Hydrothermoströme erhalten werden, während der Elektrolyt beliebig Wasser, Säure oder Salzlösung sein kann, ohne dass der Strom aufhört, in derselben Richtung zu erscheinen.²

¹ Memorie ed Osservazioni edite et inedite ec. Firenze 1834. Vol. I. p. 81. 87.

² Schon im ersten Bande meiner 'Untersuchungen', S. 377, habe ich unter dem Namen der 'PÉLTIER'schen Ladungen' einige mittels der Methode der Uebertragung gemachte Erfahrungen beschrieben, welche zum Theil auf die jetzt erkannte innere Polarisation feuchter poröser Halbleiter zurückzuführen sind, und der Keim der jetzt entwickelten Theorie ist gleichfalls bereits dort zu finden. Doch sind jene Ergebnisse so unvollkommen, auf so wenige Körper beschränkt und dermaassen mit anderen Wirkungen vermengt, deren Scheidung mir erst seitdem gelungen ist, z. B. mit der äusseren Polarisation der Elektrolyte, dass ich bitten möchte, sie als nicht vorhanden anzusehen, bis ich Gelegenheit gefunden haben werde, sie von meinem jetzigen Standpunkt der Kenntniss aus zu erläutern. Dieselbe Bitte gilt in Bezug auf die in meinen 'Untersuchungen' (Bd. I. S. 240; — Bd. II. Abth. I. S. 331) enthaltenen Andeutungen hinsichtlich der secundär-elektromotorischen Wirkungen der Muskeln, und auf eine Mittheilung, die ich darüber der British Association zu Belfast im September 1852 machte, und die sich im Report etc. p. 78 abgedruckt findet. So werde ich auch später nicht ermangeln, das Verhältniss der in dieser Abhandlung dargelegten Erfahrungen zu den von Hrn. MUNK AF ROSENSCHÖLD in POGGENDORFF's Annalen u. s. w. 1838. Bd. XLIII. S. 207 beschriebenen Thatsachen zu erörtern.