Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 23 (1838)

Artikel: Beobachtungen über die elektrische Polarisation fester und flüssiger Leiter

Autor: Schönbein, C.F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-89716

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Beilage VIII.

Beobachtungen

über die

elektrische Polarisation fester und flüssiger Leiter.

Von

C. F. Schönbein.

Nicht lange nach Entdeckung der voltaischen Elektricität wurden mehrere Erscheinungen beobachtet, welche darauf hindeuteten, dafs unter gewissen Umständen feste Leiter elektrisch polarisirt werden. Die Wirkungen der sekundären Säulen von Ritter, das Vermögen der Drähte, durch welche einige Zeit der Strom einer Säule gegangen, in einem Froschpräparat Zuckungen zu veranlassen, und einige andere Thatsachen mehr gehören in die Klasse der in Rede stehenden Erscheinungen. De la Rive machte dieselben im Jahr 1827 zum Gegenstand genauer Untersuchungen, und es wies dieser ausgezeichnete Physiker nach, dafs wenn z. B. zwei Platindrähte als die Elektroden einer Säule gedient, sie die Fähigkeit besitzen, für sich selbst einen sekundären Strom zu erregen, und zwar so, dafs derselbe sich durch die Drähte in einer Richtung bewegt, entgegen-

gesetzt derjenigen, in welcher der Strom der Säule durch dieselbe kreiste.

Der Genfer Gelehrte suchte die Ursache dieses sekundären Stromes in einer eigenthümlichen elektrischen Beschaffenheit der Poldrähte, welche diese unter dem Einflusse des primitiven Stroms erlangen, während Becquerel jene sekundären Stromerscheinungen einer chemischen Ursache zuschreibt. In seinem Traité de l'électricité etc. spricht nämlich dieser Naturforscher die Behauptung aus, dafs nur in dem Falle der fragliche sekundäre Strom eintrete, wo die Poldräthe in eine salinische Flüssigkeit eintauchen, während durch dieselbe der elektrische Strom der Säule gehe. Unter diesen Umständen, sagt der berühmte Physiker, zersetze sich das Salz, die Basis häufe sich um die negative, die Säure um die positive Elektrode an, und bringe man die Drähte nach deren Abtrennung von der Säule in eine leitende Flüssigkeit, so verbinden sich Basis und Säure, und es müsse, gemäfs den bekannten elektro-chemischen Gesetzen, ein Strom entstehen, der von dem mit der Basis behafteten Drahte durch die stromleitende Flüssigkeit nach demjenigen Drahte gehen, an welchem die Säure hängt. Auf eine gleiche Weise läfst Becquerel die Ströme der sekundären Säulen entstehen. Dieser Theorie zufolge würden also die Poldrähte, wie die Elemente einer Ritterschen Säule, nur als Stromleiter und nicht als wirkliche Elektromotoren wirken. Bei elektro-chemischen Versuchen, welche ich in der Absicht anstellte, das voltaische Verhalten der Flüssigkeiten auszumitteln, die ihre Farbe mit der Temperatur ändern, beobachtete ich einige Erscheinungen, die mir starke Zweifel an der Richtigkeit der eben erwähnten Theorie einflöfsten, und welche mich veranlafsten, den interessanten Gegenstand aufs neue einer etwas genauern Untersuchung zu

unterwerfen. Ob nun gleich die vorliegende Arbeit noch weit davon entfernt ist, geschlossen oder erschöpfend zu seyn, so sind in derselben doch einige Resultate niedergelegt, von denen ich glaube, dafs sie geeignet sind, schon jetzt veröffentlicht zu werden, und ich theile sie, trotz ihrer grofsen Lückenhaftigkeit, namentlich defswegen mit, weil sie sich auf elektrische Erscheinungen beziehen, die meines Wissens bis jetzt noch nicht beobachtet worden sind, und scheinbar wenigstens auf keine bekannten Thatsachen zurückgeführt werden können.

Bei meinen Untersuchungen mufste ich natürlich meine Aufmerksamkeit auf leitende Flüssigkeiten richten, die nicht salinischer Natur sind. Denn würde die Hypothese Becquerel's richtig seyn, so ist klar, dafs Platindrähte keine sekundären Ströme zu erzeugen vermöchten, nachdem jene als Elektroden in reine Säuren oder Alkalien eingetaucht hätten. Eine U förmige gebogene Glasröhre wurde mit vollkommen chemisch reinem Schwefelsäurehydrat angefüllt, in jeden deren Schenkel ein vorher sorgfältig gereinigter Platindraht gebracht, und die freien Drahtenden mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt, das über 2000 Windungen hat, und einen aufserordentlichen Grad von Empfindlichkeit besitzt. Unter den angegebenen Umständen zeigte die Nadel nicht die mindeste Bewegung; verband man aber die Drähte nur 2 Sekunden lang mit einer nur aus wenigen und kleinen Plattenpaaren bestehenden Säule, die einen Strom erzeugte, eben hinreichend um Wasser zu zersetzen, so wurde bei der Wiederverbindung der Poldrähte mit dem Galvanometer die Nadel mit Heftigkeit mehrere Male im Kreise herumgetrieben, und zwar in einer solchen Richtung, dafs sie einen Strom anzeigte, der vom negativen Poldrahte durch die Flüssigkeit zum positiven ging. Selbst wenn die Platinelektroden

nur so lange mit der erwähnten Säule kommunicirten, als zu dem Schliefsen und Oeffnen nöthig war, so verhielt sich der sekundäre Strom noch so stark, dafs er mit dem empfindlichen Galvanometer nicht gemessen werden konnte. Liefs ich den Strom der Säule 5″ lang durch die Platindrähte gehen, und verband diese hierauf mit einem Galvanometer von 200 Windungen, so erhielt ich eine Ablenkung von 60°; waren die Drähte 30″ lang dem Einflusse des Stromes unterworfen gewesen, so betrug die Abweichung 90°. Diente Schwefelsäure mit ihrem eignen Volumen Wassers versetzt bei dem Versuche, so wurden unter sonst gleichen Umständen etwas stärkere Ströme erhalten. Derjenige von 60° erhöhte sich auf 70°, der von 90° auf 130°. Wendete ich dreifach verdünnte Schwefelsäure an, und liefs die Platindrähte 10″ lang in Verbindung mit einer Säule, deren Strom das Jodkalium kaum spurenweise zersetzen konnte, so erhielt ich noch einen sekundären Strom, der die Nadel meines empfindlichen Galvanometers um 160° ablenkte. Alle diese Ströme sind nun keineswegs von nur augenblicklicher Dauer; sie währen, je nach Umständen, die genauer anzugeben ich noch nicht im Stande bin, längere oder kürzere Zeit. So z. B. vergiengen in einem Falle, wo die anfängliche Abweichung 80° betrug, 4′, ehe die Strömung gänzlich aufhörte, in einem andern Falle, wo die anfängliche Ablenkung 160° war, verflossen bis zum gänzlichen Verschwinden des Stromes 30′. Waren die Dräthe so lange mit der Säule verbunden gewesen, dafs sie vermocht hätten, durch einen sekundären Strom die Nadel um 160° abzulenken, und wartete man 4′, ehe diese Drähte mit dem Galvanometer verbunden wurden, so betrug nun die Abweichung 100°, öffnete man hierauf die Kette, und schlofs sie nach weitern 4′ wieder, so wich die Nadel noch um 20° ab; wurde

der Kreis noch einmal geöffnet und nach 4′ wieder geschlossen, so ergab sich eine Ablenkung von 10°. Noch habe ich die Zeit nicht bestimmt, welche vergeht, bis der sekundäre Strom vollkommen verschwindet, wenn die Kette, welche die polarisirten Drähte mit der Schwefelsäure bilden, in bestimmten Zeitintervallen geöffnet und geschlossen wird. So viel aber ergibt sich schon aus meinen bisherigen Versuchen, dafs unter diesen Umständen der polarisirte Zustand der Drähte länger andauert, als diefs der Fall ist, wenn man letztere nach Abtrennung von der Säule an ihren freien Enden oder vermittelst des Galvanometers sich berühren läfst. Ja ich habe selbst Grund zu vermuthen, dafs durch das Oeffnen und Schliefsen der Kette, falls diese Operation in Bezug auf Zeit in gewissen Intervallen Statt findet, die elektromotorische Kraft der Drähte auf eine längere Zeit erhalten werden kann, als durch irgend ein anderes Mittel. Läfst man die polarisirten Drähte, nach Abtrennung von der Säule, in der sauren Flüssigkeit stehen, ohne sie an ihren freien Enden in leitende Verbindung zu bringen, so zeigt sich noch Stunden lang nachher ein Strom, wenn man zwischen diese Drähte ein empfindliches Galvanometer stellt. Diese Beobachtung ist bereits von de la Rive gemacht worden.

Bei vorerwähnten Untersuchungen habe ich Gelegenheit gehabt, eine Erscheinung zu beobachten, die meines Bedünkens verdient, die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich zu ziehen. Läfst man polarisirte Drähte, die in verdünnte Schwefelsäure eintauchen, so lange mit dem Galvanometer verbunden, bis dessen Nadel auf 0 zurückgekehrt ist, so tritt aufs neue eine Strömung nach der frühern Richtung gehend ein, wenn die Kette geöffnet, und nach einigen Sekunden wieder geschlossen wird. Dieser zweite sekundäre Strom ist schwächer als der erste; in

welchem Verhältnifs aber jener zu diesem in Bezug auf Intensität steht, habe ich noch auszumitteln, eben so die Beziehung, welche zwischen der Dauer des Geöffnetseyns der Kette und der Stärke des zweiten sekundären Stroms statt findet. Was letztern Punkt betrifft, so scheint es, dafs innerhalb gewisser Zeitgränzen besagter Strom eine um so gröfsere Intensität habe, je gröfser das Interval zwischen dem Oeffnen und Schliefsen der Kette ist. Schlofs ich letztere z. B. unmittelbar nach dem Oeffnen, so war die Abweichung der Nadel kaum merklich; verflossen 2″ so wich die Nadel um 5° ab; liefs ich 10″ vergehen, so betrug die Abweichung 12°. Liefs ich nun bei geschlossener Kette die Nadel wieder ihren Nullpunkt einnehmen, so zeigte sich bei wiederholtem Oeffnen und Schliefsen abermals ein Strom, und es konnte ein solcher lange Zeit hindurch durch das gleiche Mittel erregt werden. Dieses merkwürdige Verhalten ist es auch, auf das ich vorhin deutete, und welches mich vermuthen läfst, dafs einmal polarisirte Drähte durch successives Oeffnen und Schliefsen der von ihnen und der sauren Flüssigkeit gebildeten Kette länger in ihrem eigenthümlichen elektrischen Zustand erhalten werden können, als diefs durch irgend ein anderes Mittel möglich ist. Nachträglich habe ich noch zu bemerken, dafs alle bis jetzt erwähnten Resultate mit Golddrähten eben so gut erhalten werden, als mit solchen aus Platin; ich bemerkte indessen, dafs unter sonst gleichen Umständen die Abweichung der Nadel bei Anwendung von Gold etwas gröfser war, als diejenige veranlafst durch Platin. Wurden anstatt der genannten Metalle, Eisen, und anstatt der verdünnten Schwefelsäure, Kalilösung angewendet, und konnte das Galvanometer durch letztere Vorrichtung nicht mehr afficirt werden; so zeigten sich die Eisendrähte, nachdem nur 5″ lang durch dieselben

ein Strom, der kaum noch Spuren von Jodkalium zersetzte, gegangen war, so stark polarisirt, dafs sie eine Abweichung der Nadel von 180° verursachten. Versilberte Kupferdrähte erregten unter den gleichen Umständen einen sekundären Strom, dessen Stärke mit einem empfindlichen Galvanometer gar nicht mehr gemessen werden konnte, indem jener die Nadel im Kreise herumtrieb. Versuche mit andern Metallen, z. B. mit Zink, gaben ähnliche Resultate; so dafs es also in hohem Grade wahrscheinlich ist, dafs alle festen metallischen Leiter die Fähigkeit besitzen, unter den erwähnten Umständen elektrisch polarisirt zu werden, und diefs wohl, unter sonst gleichen Bedingungen, in einem verschiedenen Grade, je nach der Beschaffenheit des Metalls.

Ziehen wir nun aus den vorgelegten Thatsachen einige Folgerungen in Beziehung auf die erwähnte Becquerel'sche Erklärung der durch Poldrähte erregten sekundären Ströme. Schon der einzige Umstand, dafs in reiner Schwefelsäure oder Kalilösung metallische Leiter unter Beihülfe eines Stromes elektrisch polarisirt werden, liefert, wie mir scheint, einen schlagenden Beweis gegen die Richtigkeit der Ansicht des französischen Physikers; denn von Zersetzung und Wiederbildung eines Salzes kann unter den angeführten Umständen keine Rede seyn. Wäre es aber nicht möglich, dafs eine andere, als die von Becquerel bezeichnete chemische Action den fraglichen Strom erregte? Könnten vielleicht nicht an den Poldrähten Spuren der Elemente des elektrolysirten Wassers hängen bleiben, und diese durch ihre Wiedervereinigung die in Rede stehende Stromerscheinung veranlassen? Ich war anfänglich geneigt, in einem solchen Umstande die Ursache der elektrischen Polarisation der metallischen Leiter zu sehen; allein folgende Thatsachen scheinen mir diese Ansicht nicht zuzulassen. Wird z. B.

die negative Elektrode mit einem Platindraht vertauscht, der in keiner Verbindung mit der Säule gestanden hat, an dem also kein Wasserstoff hängen kann, so sollte unter diesen Umständen kein Strom entstehen. Nichts desto weniger tritt aber doch ein solcher auf. Wollte man auch bei diesem Falle noch entgegnen und sagen, dafs vielleicht in der Flüssigkeitssäule, die mit dem negativen Poldrahte während des Stromdurchgangs in unmittelbarer Berührung gestanden, doch noch Wasserstofftheilchen enthalten seyn könnten, so läfst sich dieser Einwand durch die weitere Thatsache völlig entkräften, dafs ein Strom, unfähig, den am leichtesten zersetzbaren Elektrolyten, das Jodkalium, in seine Bestandtheile zu trennen, doch noch im Stande ist, Metalldrähte elektrisch zu polarisiren. Unter den angegebenen Umständen kann daher von Zersetzung und Bildung des Wassers nicht die Rede seyn, eben so wenig als von Zersetzung und Reconstituirung eines Salzes. Ich glaube daher berechtigt zu seyn, aus meinen Versuchen die allgemeine Folgerung zu ziehen, dafs eine gewöhnliche chemische Thätigkeit nicht die Ursache der sekundären Ströme ist. Eine andere Thatsache, die der Hypothese des Pariser Gelehrten ebenfalls als ungünstig erscheint, ist die, dafs die polarisirten Drähte, nachdem sie durch Schliefsung zur Kette gänzlich aufgehört haben, einen Strom zu erregen, dieses Vermögen wieder erlangen durch Schliefsen und Oeffnen des Kreises. Ein Strom unter solchen Umständen erzeugt kann aber, wie mir scheint, unmöglich in einer gewöhnlichen chemischen Thätigkeit seinen Ursprung nehmen. Ueber die eigentliche Ursache der so merkwürdigen elektrischen Polarisation der Metalle erlaube ich mir zwar bis jetzt noch nicht irgend eine bestimmte Ansicht zu äufsern, aber ich kann doch nicht umhin an diesem Orte die Resultate meiner Untersuchungen

über die Veränderlichkeit des elektro-chemischen Karakters des Eisens in Frinnerung zu bringen, und namentlich die Thatsache anzuführen, dafs dieses Metall zu einem eminent elektro-negativen Körper dadurch wird, dafs man dasselbe zur positiven Elektrode eines Stromes macht. Es kann das Eisen durch dieses Mittel so negativ gemacht werden, dafs es den auf elektrolytischem Wege ausgeschiednen Sauerstoff frei an sich auftreten läfst, wie Gold oder Platin, und weder von Salpetersäure noch einer Kupferauflösung chemisch afficirt wird. Umgekehrt verwandelt sich das so modificirte Metall wieder in ein positives Element, wenn man dasselbe nur für einen Augenblick als negative Elektrode funktioniren läfst.

Dafs dieses merkwürdige Verhalten des Eisens durch die von Faraday und Becquerel aufgestellte Theorie eben so wenig erklärt wird, als durch jede andere Hypothese, welche die Ursache der Passivität dieses Metalles in einer dasselbe umgebenden Hülle sucht, habe ich durch ziemlich schlagende Gründe dargethan, deren Gewicht der englische Physiker anerkannt hat. Wenn nun das natürlich positive Eisen dadurch zu einem negativen Metalle wird, dafs es als positive Elektrode dient, so dürfen wir uns nicht verwundern, wenn auch die übrigen Metalle unter gleichen Umständen eine ähnliche Veränderung ihres elektromotorischen Karakters erleiden; wenn also z. B. das als positiver Pol funktionirende Platin noch negativer wird, als es in seinem natürlichen Zustand ist, und umgekehrt dieses Metall, indem es die Rolle des negativen Poles spielt, einen positiven Karakter annimmt. Nach der Ansicht, die ich über die Entstehungsweise des Stromes hydro-elektrischer Säulen habe, würde die eben besprochene Veränderung des elektromotorischen Verhaltens der Metalle zunächst darin begründet seyn, dafs in dem Platin z. B.,

das als negativer Pol funktionirt, die Verwandtschaft zum Sauerstoff in eben dem Grade vermehrt würde, als diese Verwandtschaft des gleichen Metalles durch den Umstand vermindert, dafs es (das Platin) als positive Elektrode dient. Wenn nun auch auf dem bezeichneten Wege die von dem Platin erlangte höhere Oxidirbarkeit nicht den Grad erreicht, der erforderlich ist, damit das Metall beim Eintauchen in sauerstoffhaltige Flüssigkeiten wirklich sich oxidire, so mufs doch, meinen neulich entwickelten Ansichten zufolge, unter diesen Umständen ein Tendenzstrom entstehen, im Falle polarisirte Platindrähte in eine derartige Flüssigkeit eintauchen.

Ich komme nun zur Besprechung einiger von mir beobachteten Erscheinungen, die, so viel mir bekannt ist, noch ganz neu sind, und die, ihrer Sonderbarkeit wegen, wohl einiges Interesse bei denen erregen dürfte, welche sich mit der voltaischen Elektrizität beschäftigen.

Wird chemisch-reine Salzsäure oder Schwefelsäure, in einer U förmig gebogenen Röhre enthalten, vermittelst Platindrähten einige Sekunden lang mit den Polen einer Säule verbunden, deren Strom eine merkliche Gasentwicklung in der sauren Flüssigkeit veranlafst; ersetzt man hierauf die gebrauchten Poldrähte durch neue, d. h. durch solche, die noch nicht dem Einflufs eines Stromes ausgesetzt gewesen, und verbindet nun durch letztere die Salzsäure mit dem Galvanometer, so weicht die Nadel dieses Instrumentes ab, und zwar nach einer Richtung, aus welcher sich ergibt, dafs ein Strom von derjenigen Flüssigkeitssäule, die mit dem negativen Poldraht in unmittelbarer Berührung gestanden hatte, nach der Säule sich bewegt, in welche der positive Poldraht tauchte. Wird das zweite Drahtpaar abermals durch ein neues drittes, dieses wieder durch ein viertes u. s. w. ersetzt, so tritt

die nämliche Stromerscheinung ein. Verwechselt man die respektive Stellung der Poldrähte in beiden Schenkeln der Röhre unmittelbar nach deren Abtrennung von der Säule so, dafs der negative Poldraht in diejenige Flüssigkeitssäule zu stehen kommt, in welche ursprünglich der positive Poldraht tauchte, und umgekehrt, so werden ganz ähnliche Resultate erhalten, d. h. es wird die Richtung des Stromes nicht von den Drähten, sondern von den Flüssigkeitssäulen, die in den Schenkelröhren enthalten sind, bestimmt.

Ich habe alle Ursache anzunehmen, dafs noch viele andere leitende Flüssigkeiten gerade so sich verhalten, wie die Salzsäure. Aus diesen Thatsachen erhellt, dafs die Ursache der sekundären Ströme nicht allein in den Poldrähten wirksam ist, sondern dafs auch die in chemischer Beziehung identen, mit einander communicirenden Flüssigkeitssäulen unter dem Einflusse eines Stromes elektrisch polarisirt werden. Um auszumitteln, ob in den angegebenen Fällen der sekundäre Strom nicht ausschliefslich durch die Flüssigkeit erregt werde, wurde folgender Versuch angestellt: Zwei Platindrähte, die in Schwefelsäurehydrat eingetaucht, dienten für einige Sekunden als Elektroden eines Stroms, der Wasser ziemlich lebhaft zersetzte. Diese Drähte brachte man hierauf in Schwefelsäure, die aber noch nicht dem Einflusse eines Stromes ausgesetzt gewesen war, und setzte dann die Poldrähte mit dem Galvanometer in Verbindung. Die Nadel wurde unter diesen Umständen lebhaft afficirt, und gerade so abgelenkt, als geschehen seyn würde, wären die Platindrähte nicht in die neue Schwefelsäure gebracht worden.

Aus dieser Thatsache und aus den früher angegebenen folgt nun, dafs die Poldrähte und die mit ihnen während des Stromdurchgangs in unmittelbarer Berührung

stehenden Flüssigkeitssäulen zu gleicher Zeit und auf dieselbe Weise elektrisch polarisirt werden.

Noch bleibt mir übrig, einige Worte über das Verhältnifs zu sagen, in welchem in einem gegebenen Falle die Stärke des sekundären Stromes durch die Poldrähte allein erzeugt, zu der Stärke des Stromes steht, den die Flüssigkeitssäulen, in welche jene eintauchten, ebenfalls für sich allein erregen. Nach den wenigen Versuchen, die ich über diesen Gegenstand angestellt habe, scheint es, als ob das fragliche Verhältnifs hauptsächlich durch die chemische Beschaffenheit der Flüssigkeit bedingt sei, welche beim Versuche dient. Ist dieselbe Salzsäure, so können, wie bereits bemerkt worden, die Poldrähte ihre Stellung in den Schenkeln wechseln, ohne dafs dadurch die Richtung des sekundären Stroms verändert wird. Aus dieser Thatsache aber folgt, dafs der von der Flüssigkeit erzeugte Strom an Stärke denjenigen übertrifft, welchen die Poldrähte erzeugen. Dient das Schwefelsäurehydrat entweder für sich oder mit Wasser verdünnt als Versuchsflüssigkeit, so läfst sich die Stellung der Poldrähte in den Schenkeln nicht verwechseln, ohne die Richtung des Stromes zu verändern; was beweist, dafs in diesem Falle die Drähte stärker polarisirt sind, als die Flüssigkeit. Was nun die Dauer der Ströme betrifft, welche durch polarisirte Flüssigkeiten erregt werden, so mufs ich bemerken, dafs dieselbe eben so wenig nur augenblicklich ist, als diejenige der durch die Poldrähte erzeugten Ströme. Noch habe ich aber nicht die Zeit gehabt, durch Versuche genau zu bestimmen, wie sich in gegebenen Fällen die Dauer des elektrisch polarisirten Zustandes der festen metallischen Leiter zu der Dauer des gleichen Zustandes der Flüssigkeiten verhält. Aus folgenden Thatsachen scheint hervorzugehen, dafs das fragliche Verhältnifs wesentlich bestimmt

wird durch die chemische Natur der Versuchsflüssigkeit. Wenn diese z. B. Schwefelsäurehydrat ist, und die Poldrähte unmittelbar nach deren Abtrennung von der Säule ihre Stellung in den Schenkeln wechseln, so wird die Richtung des Stroms anfänglich, wie schon erwähnt worden, von der respektiven Lage der Drähte bestimmt, d. h. so, dafs vom negativen Poldraht der Strom nach dem positiven geht, jener also gegen diesen positiv sich verhält. Sehr bald nimmt dieser Strom an Stärke ab, die Nadel kehrt auf Null zurück, und es tritt endlich eine Strömung in entgegengesetzter Richtung ein, d. h. es geht dieselbe unter den angeführten Umständen von dem positiven Poldrahte nach dem negativen. Ist dieser Zustand eingetreten, so können die Drähte verwechselt werden, ohne dafs dadurch eine Veränderung in der Stromrichtung veranlafst würde. Alle diese Erscheinungen lassen sich nur durch die Annahme erklären, dafs der elektrisch polarisirte Zustand des Schwefelsäurehydrats länger andauert, als derjenige der Poldrähte. Hinsichtlich des Grades der Fähigheit, elektrisch polarisirt zu werden, scheint zwischen den festen metallischen und den flüssigen Leitern ein ziemlich grofser Unterschied obzuwalten. So z. B. vermag ein Strom Platin noch merklich zu polarisiren, welcher nicht mehr im Stande ist, Salzsäure in diesen Zustand zu versetzen, eine Flüssigkeit, die unter den von mir bis jetzt untersuchten flüssigen Leitern am leichtesten sich polarisiren läfst. Ich liefs einen Strom, der das Jodkalium nicht mehr zersetzte, 20″ lang durch Platindrähte und Salzsäure gehen; wurde nun diese Vorrichtung mit meinem empfindlichen Galvanometer verbunden, so erhielt ich noch eine Ablenkung von 30°. Nahm ich aber die Poldrähte unmittelbar nach ihrer Abtrennung von der Säule aus der Salzsäure heraus, brachte ich diese ungebrauchte

Drähte, und verband letztere wieder mit dem Multiplikator, so blieb die Nadel vollkommen ruhig; welche Thatsache zum Beweise dient, dafs die Salzsäure unter den angegebenen Umständen nicht merklich polarisirt worden war. Endlich mufs noch der Thatsache Erwähnung gethan werden, dafs wie die festen, so auch die flüssigen Leiter, nachdem dieselben zur Kette geschlossen, keinen Strom mehr erzeugen, wieder differenzirt werden können, ohne hiezu die Beihülfe eines neuen Stromes zu bedürfen. Die Richtigkeit dieser Angabe erhellt aus folgendem Versuche: Ich liefs durch Salzsäure, enthalten in einer U förmig gebognen Röhre 10″ lang einen Strom gehen, der diese Flüssigkeit kaum merklich mehr zersetzte, brachte hierauf in die Schenkel der Röhre frische Platindrähte, verband diese mit dem Galvanometer, und erhielt die Kette so lange geschlossen, bis die Nadel des Instrumentes auf Null zurückgekehrt war. Oeffnete ich nun den Kreis auf 5″, so zeigte sich bei dessen Wiederschliefsung eine Abweichung der Nadel von 10°, bald kehrte dieselbe wieder in ihre normale Stellung zurück, sie konnte jedoch durch wiederholtes Oeffnen und Schliefsen des Kreises noch mehrere Male nach der gleichen Richtung hin in Bewegung gesetzt werden.

Es ist nun Zeit, zu der Erörterung der Frage überzugehen, durch welche Ursache die sekundären Ströme der Flüssigkeit erregt werden. So viel läfst sich gleich im Anfang sagen, dafs der durch den flüssigen Leiter gehende Strom die in den Schenkeln der Röhre befindlichen Flüssigkeiten auf irgend eine Weise modificiren mufs; aber schwer ist anzugeben, worin diese Modification eigentlich bestehe. Auf den ersten Anblick möchte es scheinen, dafs der Grund der sekundären Ströme in einer chemischen Thätigkeit liege; denn wendet man als Versuchsflüssigkeit

Schwefelsäure oder Salzsäure an, so tritt in der mit dem negativen Pol in Berührung stehenden Flüssigkeitssäule Wasserstoff, in der den positiven Poldraht berührenden Säule Sauerstoff oder Chlor auf. Es liefse sich nun denken, dafs diese Elemente im aufgelösten Zustande mit einander sich verbinden könnten, und würde diefs wirklich geschehen, so müfste der chemischen Theorie über den Ursprung der voltaischen Elektricität zufolge, die wasserstoffhaltige Flüssigkeitssäule zu derjenigen, welche den Sauerstoff aufgelöst enthält, sich positiv verhalten, d. h. von jener zu dieser ein Strom gehen, falls beide Flüssigkeitssäulen durch einen Leitungsbogen communicirten. Diese Ansicht scheint auch wirklich durch die Thatsache unterstützt zu werden, dafs Schwefelsäurehydrat für sich oder mit Wasser verdünnt und kürzere oder längere Zeit dem Einflusse eines Stromes unterworfen, der in der fraglichen Flüssigkeit keine merkliche Elektrolysation mehr verursacht, auch nicht in dem allerschwächsten Grade polarisirt wird; dafs das Säurehydrat aber in diesen Zustand tritt, sobald in demselben unter dem Einflusse des Stroms nur die geringste sichtbare Gasentwicklung statt findet. Folgende Gründe aber bestimmen mich, die geäufserte Ansicht als unzuläfsig zu erklären. Läfst man durch Schwefelsäure einige Sekunden lang einen Strom gehen, der in dieser Flüssigkeit noch eine merkliche Gasentwicklung veranlafst, erhitzt dann die Säure in beiden Schenkeln bis zum Sieden, so aber, dafs sich die Flüssigkeitssäulen nicht mit einander vermischen, und bringt hierauf die letztern in leitende Verbindung mit dem Galvanometer, so zeigt sich eine Abweichung der Nadel, wie vor der Erwärmung. Da es aber möglich wäre, dafs selbst unter diesen Umständen noch Spuren von Gas in beiden Flüssigkeitssäulen zurückblieben, so unterwarf ich anstatt der Schwefelsäure

reine Salzsäure 10″ lang dem Einflufs eines Stromes, der unfähig war, in derselben auch nur die allerschwächste Gasentwicklung zu veranlassen, und der Jodkalium äufserst schwach zersetzte. Wurde nun diese Salzsäure durch frische Platindrähte mit dem Galvanometer in Verbindung gesetzt, so wich dessen Nadel noch um 60° ab, und zwar in einer Richtung, die einen Strom anzeigte, der von dem negativen Schenkel der Röhre zum positiven ging. Da nun unter den angeführten Umständen von einer Zersetzung der Salzsäure oder des Wassers wohl kaum eine Rede seyn kann, so werden wir auch zu dem Schlufse berechtigt seyn, dafs die elektrische Polarisation der flüssigen Körper eben so wenig von gewöhnlichen chemischen Actionen bedingt ist, als diejenige der festen metallischen Leiter. Es liefs sich aber immer noch die Frage stellen, warum denn die Schwefelsäure nicht polarisirt werde, wenn innerhalb dieser Flüssigkeit keine Elektrolysirung statt gefunden?

Die Antwort auf diese Frage, denke ich, läfst sich aus folgenden Thatsachen abnehmen: Verschiedne Flüssigkeiten, um auf eine gleich starke Weise elektrisch polarisirt zu werden, erfordern Ströme von sehr verschiedner Intensität. So z. B. verursachte das reine Schwefelsäurehydrat eine Abweichung der Nadel von 45°, die dreifach mit Wasser verdünnte Säure eine von 14°, und die Salzsäure eine Ablenkung von 180°, nachdem diese Flüssigkeiten gleich lange einem und ebendemselben Strom unterworfen gewesen waren. Aus der angeführten Differenz der Wirkung des gleichen Stromes auf verschiedene Flüssigkeiten erhellt aber, dafs wenn dieser (der Strom) auch noch beträchtlich schwächer gewesen wäre, als er war, er auf die Salzsäure doch noch einen polarisirenden Einflufs ausgeübt haben würde, während er auf die concentrirte

oder verdünnte Schwefelsäure keinen merkbaren Einflufs mehr gehabt hätte. Hieraus scheint aber auch zu folgen, dafs die Schwefelsäure nicht defswegen polarisirt wird, weil sich in derselben Wasser zersetzt, oder freier Sauerstoff und Wasserstoff sich befindet, sondern weil zur Hervorbringung jenes Zustandes der Flüssigkeiten ein Strom erforderlich ist von einer solchen Intensität, dafs derselbe Wasser zu zersetzen vermag.

Wenn nun die bis jetzt angeführten Thatsachen es auch aufser Zweifel setzen, dafs die sekundären Ströme, durch Flüssigkeiten erzeugt, von gewöhnlichen chemischen Thätigkeiten unabhängig sind, so ist damit noch nicht bewiesen, dafs die Ursache der elektrischen Polarisation der flüssigen Leiter nicht chemischer Art ist. Wenn nach Faraday ein Strom von bestimmter Intensität erfordert wird, um die chemische Verbindung zweier bestimmten Elemente aufzuheben; sollte ein Strom, der unter dieser Intensität ist, bei seinem Durchgange durch die Elektrolyten auf die Verbindungsweise der Bestandtheile der letztern gar keinen Einflufs ausüben? Eine derartige Behauptung auszusprechen, würde ich mindestens für sehr gewagt und von Thatsachen als gänzlich ununterstützt erachten. Ich halte es im Gegentheil für sehr wahrscheinlich, dafs ein Strom der genannten Art einen Zustand der chemischen Spannung zwischen den Bestandtheilen jedes Moleküles der elektrolytischen Flüssigkeit hervorruft, d. h. dafs dieser Strom die chemische Verwandtschaft zwischen den Bestandtheilen jedes Moleküles vorübergehend schwächt, und diese Moleküle in Beziehung auf die Elektroden (Pole) auf bestimmte Weise richtet, so nämlich, dafs alle Wasserstoffseiten der Wasseratome der negativen Elektrode, alle Sauerstoffseiten der positiven Elektrode zugewendet werden. Kurz, ich denke mir, dafs der Strom in der elektrolytischen Flüssigkeit

denjenigen Zustand herbeiführt, welcher der wirklichen Elektrolysation unmittelbar vorausgeht. Dieser Zustand der Spannung hört nun mit seiner Ursache nicht auf, sondern dauert in Folge der Trägheit der Theilchen noch eine kürzere oder längere Zeit an, und indem nun die Bestandtheilchen jedes Moleküles des Elektrolyten allmälig wieder in ihre normale Relation zu einander treten, z. B. also das Sauerstoff- oder Chlortheilchen wieder in die alte innigere Verbindung mit den Wasserstofftheilchen zurückkehrt, wird die nämliche Erscheinung veranlafst, die eintritt, wenn Wasserstoff mit Sauerstoff oder Chlor sich verbindet, d. h. es entsteht ein voltaischer Strom, der von Wasserstoff zum Sauerstoff, oder was das gleiche ist, der von der negativen Flüssigkeitssäule zu der positiven geht. Ich bin nun weit entfernt, die so eben aus einander gesetzte Hypothese für die einzig mögliche zu halten, allein nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft dürfte es wohl schwer seyn, eine andere Theorie über die so merkwürdige Polarisation flüssiger Körper aufzustellen.

Wäre nun meine Hypothese richtig, so würde aus derselben die wichtige Folgerung fliefsen, dafs es zwischen der vollständigen Trennung zweier Elemente von einander, und ihrer möglichst innigen chemischen Vereinigung auch intermediäre Verbindungszustände gäbe, von denen die Chemie bis jetzt noch nichts weifs, ob es gleich an anderweitigen Thatsachen nicht fehlt, die einer solchen Vermuthung Raum geben. Meiner Ansicht nach ist der Isomerismus zum Theil wenigstens (wie ich diefs an einem andern Orte nachzuweisen gesucht habe) eine solche Thatsache. Aus meiner Hypothese würde weiter folgen, dafs einfache flüssige Leiter einer solchen Polarisation, wie die der zusammengesetzten, nicht fähig sind, und in der That zeigt auch das Quecksilber keine Spur derselben. Mir

wenigstens ist es durchaus nicht gelungen, selbst nur den schwächsten sekundären Strom mit diesem Metalle unter den oben angeführten Umständen zu erhalten.

Schliefslich und nachträglich mufs ich noch einige Bemerkungen über den polarisirten Zustand der festen metallischen Leiter beifügen. Vorhin Gesagtem zufolge mufs derselbe von einer ganz andern Ursache herrühren, als diejenige ist, welche die zusammengesetzten Flüssigkeiten polarisirt. Wie es scheint, ist diese Ursache von einer zusammengesetzten Art, d. h. beruht nicht allein auf dem Stromdurchgang. Bringt man in eine U förmig gebogene Röhre als Flüssigkeit Quecksilber, und läfst in die Schenkel die Poldrähte einer Säule eintauchen, so erhält man, wenn die Letztern von der Säule abgetrennt und mit dem Galvanometer verbunden werden, keine Abweichungen der Nadel. Auch polarisiren sich nach den Erfahrungen Becquerel's nur diejenigen Theile der Poldrähte, welche während des Stromdurchgangs mit einer elektrolytischen Flüssigkeit in unmittelbarer Berührung stehen. Aus dieser Thatsache scheint nun zu folgen, dafs die Polarisation der Poldrähte durch zwei Umstände bedingt werde: erstens durch den Strom der Säule, und zweitens durch die Natur der Flüssigkeit, in welche die Poldrähte tauchen. In wie fern nun diese beiden Umstände die elektrische Polarisation der Metalle bestimmen, darüber wage ich nicht einmal eine Vermuthung auszusprechen; weitere experimentelle Forschungen können allein Licht über diesen Gegenstand verbreiten.