

XL. Fünfte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektrizität; von Hrn. Michael Faraday.

(Uebersandt vom Hrn. Verfasser in einem besonderen Abzuge aus den *Philosoph. Transact. f. 1833 pt. II.* — Die vierte Reihe dieser Untersuchungen findet man S. 225 des vorigen Bandes, und daselbst ist auch der Nachweis zu den früheren Reihen gegeben.)

§. II. Von der elektrochemischen Zersetzung.

450) In einer neueren Reihe dieser Untersuchungen (265) bewies ich, wenigstens nach meiner Ueberzeugung, daß die Elektrizitäten von verschiedener Abkunft einerlei sind, und besonders verweilte ich bei den Beweisen für die Einerleiheit derjenigen, welche mit der gemeinen Elektrisirmaschine und der voltaschen Batterie erhalten werden.

451) Die große Verschiedenheit der aus diesen beiden Quellen abstammenden Elektrizitäten entspringt einerseits aus der sehr hohen Spannung, zu welcher die geringe Quantität der mit der Maschine erhaltenen erhoben werden kann, und andererseits aus der ungeheuren Quantität (371. 376), in welcher sich die verhältnißmäßig geringe Spannung besitzende der voltaschen Batterie erhalten läßt; da aber beide Elektrizitäten in ihren magnetischen, chemischen und übrigen Eigenschaften wesentlich einerlei sind (360), so schien es einleuchtend, daß man von der ersteren auf die Wirkungsweise der letzteren schliessen könnte, und ich hielt die Folgerung für wahrscheinlich, daß eine Elektrizität von solcher Spannung, wie sie uns die Maschine liefert, wenn man sie zur Hervorbringung und Erläuterung elektrochemischer Zer-

setzungen anwendete, uns neue Umstände bei diesen Vorgängen zeigen, neue Ansichten über die inneren Anordnungen und Veränderungen der in Zersetzung begriffenen Substanzen hervorrufen, und vielleicht wirksame Kräfte über bis jetzt noch nicht zersetzte Stoffe liefern würde.

452) Um die Gegenstände der verschiedenen Theile dieser Untersuchung besser zu unterscheiden, will ich dieselbe in mehre Abschnitte theilen.

A. Neue Umstände unter denen eine elektrochemische Zersetzung auftritt.

453) Vermöge ihrer Spannung geht die Maschinen-Elektricität, wie gering auch ihre Quantität sey, durch jede Strecke von Wasser, Lösungen oder anderen als Leiter diesen beizuzählenden Substanzen so schnell als sie entwickelt werden kann, und folglich, in Bezug auf Quantität, so schnell als sie weit kürzere Strecken derselben leitenden Substanz durchlaufen haben würde. Mit der voltaschen Batterie verhält es sich aber ganz anders, denn der von ihr erregte Elektricitätsstrom erleidet, wenn er eine beträchtliche Strecke irgend einer Substanz, besonders einer der oben genannten Art durchläuft, bedeutende Schwächungen.

454) Ich habe mich bemüht, diese Leichtigkeit, mit welcher der elektrische Strom einen Leiter von beliebiger Länge durchläuft, anzuwenden auf eine Untersuchung über die Fortführung der Elemente eines zersetzt werdenden Körpers in entgegengesetzter Richtung zu den Polen hin. Die allgemeine Einrichtung des zu diesen Versuchen benutzten Apparats (312. 316) habe ich bereits beschrieben, auch einen besonderen Versuch (319), bei welchem, während ein Stück Lackmuspapier und ein damit verbundenes Stück Kurkumäpapier mit einer Glaubersalzlösung benässt waren, die Spitze des mit der Maschine verbundenen Drahts (als positiver Pol) auf dem Lackmuspapier und die Auffangspitze der Ableitung (292.

316), als negativer Pol, auf dem Kurkumäpapier stand, einige sehr wenige Umdrehungen der Maschine hinreichend waren, die Freiwerdung der Säure an der ersten Spitze und die des Alkalis an der letzteren zu zeigen, genau in der Weise, wie es durch einen volta-elektrischen Strom geschieht.

455) Die Stücke Lackmus- und Kurkumäpapier wurden nun, jedes für sich, auf eine besondere Glastafel gelegt, und durch eine isolirte, vier Fufs lange und mit derselben Glaubersalzlösung angefeuchtete Schnur verbunden, auch die Spitzen der zersetzenden Drähte wie zuvor auf die Papiere gesetzt. Bei Umdrehung der Maschine kamen Säure und Alkali wie vorhin zum Vorschein, und zwar mit gleicher Leichtigkeit, ungeachtet die Orte ihres Auftretens vier Fufs aus einander lagen. Zuletzt wurde eine 70 Fufs lange Schnur angewandt. Sie wurde in der Luft durch Seidenfäden isolirt aufgehängt, so dafs die Elektrizität sie ihrer ganzen Länge nach durchlaufen mußte; dennoch fand die Zersetzung genau wie in den vorhergehenden Fällen statt, und Alkali und Säure erschienen an beiden Enden an den gehörigen Stellen.

456) Jetzt wurden Versuche mit schwefelsaurem Natron so wie mit Jodkalium gemacht, um auszumitteln, ob durch eine so grofse Länge des feuchten Leiters oder zersetzt werdenden Körpers eine Verringerung der zersetzenden Kraft hervorgebracht werde. Allein es mochte die mit der Ableitung verbundene Zersetzungsspitze mit einem den ersten Conductor berührenden Stück Kurkumäpapier, oder mit einem anderen, durch eine 70 Fufs lange Schnur mit diesem Conductor verbundenen Stück Kurkumäpapier in Contact gesetzt werden, so war doch in beiden Fällen nach einer gleichen Anzahl Umdrehungen der Maschine der vom Alkali erzeugte Fleck von gleich intensiver Farbe. Dieselben Resultate ergaben sich am andern Zersetzungsdraht, es mochte das Salz oder das Jodid angewandt werden; mithin war es vollkommen

bewiesen, daß die große Entfernung zwischen den Polen durchaus keinen Einfluss auf den Betrag der Zersetzung ausübte, vorausgesetzt, daß in beiden Fällen die nämliche *Quantität* von Elektrizität durchgeleitet ward (377).

457) Hierauf wurden die negative Spitze der Ableitung, das Kurkumäpapier und die Schnur fortgenommen, die positive Spitze auf dem Lackmuspapier stehen gelassen, und das letztere mit einem in der Hand gehaltenen Stück einer feuchten Schnur berührt. Wenige Umdrehungen der Maschine entwickelten Säure an der positiven Spitze so frei wie zuvor.

458) Das Ende der feuchten Schnur wurde, statt mit der Hand gehalten zu werden, durch Glas in der Luft aufgehängt. Bei Umdrehung der Maschine ging die Elektrizität aus dem Conductor durch die Drahtspitze zu dem Lackmuspapier und darauf durch Vermittlung der Schnur in die Luft, so daß (wie beim letzten Versuch) nur Ein Metallpol vorhanden war. Dennoch wurde Säure entwickelt, so frei wie zuvor.

459) Als diese Versuche mit der Elektrizität aus dem negativen Conductor wiederholt wurden, traten entsprechende Wirkungen auf, gleichviel ob man einen oder zwei Drähte gebrauchte. Die Resultate waren immer constant, wenn man sie in Bezug auf die *Richtung* des elektrischen Stroms betrachtete.

460) Diese Versuche wurden dahin abgeändert, daß sie nur die Wirkung eines einzigen Metallpols einschlossen, dieser Pol aber nicht mit der Maschine in Verbindung stand. Kurkumäpapier, befeuchtet mit Glaubersalzlösung, wurde auf eine Glasplatte gelegt, und durch einen Zersetzungsdraht (312) mit der Ableitung (292) verbunden; dann ward ein Stück feuchter Schnur daran gehängt, und das untere Ende dieser gegenüber einer mit dem positiven ersten Conductor der Maschine verbundenen Spitze gehalten. Als jetzt die Maschine wenige Male

umgedreht wurde, erschien sogleich Alkali an der auf dem Kurkumäpapier ruhenden Spitze der Ableitung. Entsprechende Wirkungen kamen am negativen Conductor der Maschine zum Vorschein.

461) Diese Fälle sind mehr als hinreichend zu zeigen, daß die elektro-chemische Zersetzung nicht von der gleichzeitigen Wirkung zweier Metallpole abhängt, da schon bei Anwendung eines einzigen Pols die Zersetzung erfolgt, und eins oder das andere frei gewordene Element zu dem Pole geht, je nachdem dieser positiv oder negativ ist. Als ich über den Gang und die endliche Stellung des anderen Elements nachdachte, zweifelte ich wenig, zu finden, daß dasselbe nach dem andern Ende hin gewichen sey, und die Luft selbst als ein Pol gewirkt habe, eine Vermuthung, welche sich auf folgende Weise vollständig bewährte.

462) Ein Stück Kurkumäpapier, nicht mehr als 0,4 Zoll lang und 0,05 Zoll breit, wurde mit einer Glaubersalzlösung befeuchtet und auf den Rand einer Glasplatte gelegt, etwa zwei Zoll von der mit der Ableitung verbundenen Spitze entfernt und ihr gegenüber (Tafel III Figur 1) ein auf dieselbe Glasplatte gelegtes Stück Zinnfolie mit der Maschine verbunden, und durch den Zersetzungsdraht a (312) auch mit dem Kurkumäpapier. Als nun die Maschine gedreht wurde, ging die positive Elektrizität am Punkt p in das Kurkumäpapier und am Ende n aus demselben. Nach 40 bis 50 Umdrehungen der Maschine wurde das Ende n untersucht, und da fanden sich die beiden Ecken dunkel gefärbt durch die Gegenwart von freiem Alkali (Taf. III Fig. 2).

463) Ein ähnliches Stück Lackmuspapier, getränkt mit einer Glaubersalzlösung (n Taf. III Fig. 3), wurde nun auf das Ende der Ableitung a gelegt, und sein Ende gegenüber der mit dem Conductor der Maschine verbundenen Spitze p aufgestellt. Nachdem die Maschine eine kurze Zeit gedreht worden war, hatte sich an beiden,

der Spitze zuwarts liegenden Ecken, d. h. an den beiden Ecken, welche Elektricität aus der Luft empfangen, Säure entwickelt. Jede Vorsicht war getroffen, damit nicht diese Säure von den durch die Luft gegangenen Funken oder Lichtpinseln gebildet worden seyn konnte (322); und diese sowohl wie die begleitenden Thatsachen überhaupt sind hinreichend zu zeigen, daß die Säure wirklich das Resultat der elektro-chemischen Zersetzung war (466).

464) Ein langes, an einem Ende breites und am andern zugespitztes Stück Kurkumäpapier wurde mit der Salzlösung angefeuchtet und unmittelbar mit der Maschine verbunden, so daß sein zugespitztes Ende sich der Spitze auf der Ableitung gegenüber befand. Als die Maschine gedreht wurde entwickelte sich Alkali an jenem spitzen Ende; und selbst als die Leitung fortgenommen ward, und man die Elektricität ganz allein in die Luft entweichen ließ, ward dennoch dort, wo die Elektricität das Kurkumäpapier verlief, Alkali entwickelt.

465) Es wurden nun Anordnungen gemacht, wobei die zu zersetzende Substanz gar nicht mit Metallen in Verbindung kam, sondern beide Pole (wenn man hier diesen Namen noch gebrauchen darf) nur aus Luft gebildet wurden. Ein Stück Kurkumäpapier *a* (Taf. III Fig. 4) und ein Stück Lackmuspapier *b*, beide mit Glaubersalzlösung getränkt, wurden so zusammengelegt, daß sie einen feuchten zugespitzten Conductor bildeten, und dann mit Wachs zwischen den Spitzen zweier Nadeln befestigt, von denen die eine *p* durch einen Draht mit dem Conductor der Maschine und die andere *n* mit der Ableitung verbunden war. Der Zwischenraum zwischen der Papier- und Nadelspitze betrug auf jeder Seite ungefähr einen halben Zoll; die positive Spitze *p* lag dem Lackmuspapier gegenüber, die negative *n* dem Kurkumäpapier. Die Maschine ward nur eine Zeit lang gedreht, worauf die Zersetzung auch bald zum Vorschein kam, denn die

Lackmusspitze *b* wurde von daselbst entwickelter Säure geröthet, die Kurkumäspitze *a* ebenfalls durch die gleichzeitige Freiwerdung vom Alkali.

466) Als das Papier herumgedreht wurde, so daß die Lackmusspitze die positive Electricität ausgeben und die Kurkumäspitze dieselbe aufnehmen mußte, verschwanden, nach kurze Zeit unterhaltenem Drehen der Maschine, beide rothen Flecke; und da bei fortgesetzter Wirkung der Maschine kein rother Fleck auf dem Lackmus-Ende wieder gebildet wurde, war es bewiesen, daß im ersten Falle (463) die Röthung nicht von der aus der Luft durch Wirkung von Funken oder bloßen elektrischen Entladungen gebildeten Salpetersäure (322) hervorgebracht worden.

467) Sieht man die in diesem Versuch vereinigten Stücke Lackmus- und Kurkumäpapier als einen von der Maschine oder von der Ableitung unabhängigen Conductor an, und betrachtet die Endstellen der freigewordenen Elemente in Bezug auf diesen Conductor, so findet man, daß die Säure sich am *negativen* oder empfangenden Ende oder Pol der Vorrichtung, und das Alkali am *positiven* oder ausgebenden Ende ansammelt.

468) Aehnliche Spitzen von Lackmus- und Kurkumäpapier wurden nun auf Glasplatten gelegt, und verbunden durch sechs Fufs lange Schüre, die, wie die Papiere, mit Glaubersalzlösung getränkt waren. Eine mit der Maschine verbundene Nadelspitze wurde der Lackmusspitze gegenüber angebracht, und eine andere, mit der Ableitung verbundene Nadelspitze gegenüber der Kurkumäspitze aufgestellt. Beim Drehen der Maschine erschien Säure auf dem Lackmus-, und Alkali auf dem Kurkumäpapier; das letztere war indess nicht so reichlich wie in den früheren Fällen, denn von der Schnur ging viel Electricität in die Luft, wodurch die an der Kurkumäspitze entladene Quantität sehr verringert wurde.

469) Endlich wurden vier kleine aus Lackmus- und

Kurkumäpapier zusammengesetzte Conductoren, getränkt mit Glaubersalzlösung und getragen von Glasstäben, in geringer Entfernung von einander und in einer geraden Linie, zwischen den Spitzen p und n der Maschine und der Ableitung angebracht, so daß die Elektrizität der Reihe nach durch sie gehen, durch die Lackmusspitzen b, b eintreten, und durch die Kurkumäspitzen a, a austreten mußte. Als nun die Maschine mit sorgfältiger Vermeidung von Funken und Lichtbüschel (322) gedreht wurde, erhielt ich bald Beweise von Zersetzung an jedem der feuchten Conductoren, denn alle Lackmusspitzen zeigten freie Säure und alle Kurkumäspitzen eben so freies Alkali.

470) Lösungen von Jodkalium, essigsauerm Blei u. s. w. angewandt, gaben ähnliche Resultate; da sie aber sämmtlich mit den oben beschriebenen übereinstimmten, so werde ich sie hier nicht weiter auseinandersetzen.

471) Diese Fälle von elektro-chemischer Zersetzung sind durchaus von gleicher Art wie die, welche unter gewöhnlichen Umständen von der voltaschen Batterie hervorgebracht werden, ungeachtet in Bezug auf die Gegenwart oder Abwesenheit oder wenigstens die Natur der für gewöhnlich Pole genannten Theile, so wie auch was die endliche Lage der an den Grenzen der elektrisirten Oberflächen (467) ausgestoßenen Elemente betrifft, große Verschiedenheiten da sind. Sie deuten zugleich auf eine innerliche Action der die Zersetzung erleidenden Theile, und scheinen zu zeigen, daß die Kraft, welche die Trennung der Elemente bewirkt, dort, und nicht an den Polen, ausgeübt wird. Doch ich werde die Betrachtung dieses Punktes für eine Weile (493. 518) fallen lassen, um zuvor eine andere vermeintliche Bedingung zur elektro-chemischen Zersetzung in Betracht zu ziehen ¹⁾.

1) Seit der Anstellung und Beschreibung dieser Versuche habe ich aus einer Note zu Sir Humphry Davy's Aufsatz in den *Philosophical Transactions* f. 1807, p. 31, ersehen, daß dieser Physiker bei Wiederholung des Wollaston'schen Versuchs der

B. Einfluss des Wassers bei elektro-chemischen Zersetzungen.

272) Es ist die Meinung mehrerer Physiker, daß die Gegenwart des Wassers wesentlich sey für eine elektro-chemische Zersetzung und auch für die Elektrizitätsentwicklung durch die voltasche Batterie. Da die Zersetzungszelle nichts weiter ist als eine der Zellen der Batterie, in die man zum Behufe des Versuchs gewisse Substanzen gebracht hat, so ist es wahrscheinlich, daß das, was in dem einen Fall ein wesentlicher Umstand ist, es auch mehr oder weniger in dem andern seyn werde. Die Meinung also, daß Wasser zur Zersetzung wesentlich sey, hat wohl ihren Grund in der Behauptung Humphry Davy's, daß »außer den wasserhaltigen keine Flüssigkeiten bekannt sind, welche sich als Verbindungsmittel zwischen den Metallen oder dem Metalle des voltaschen Apparats gebrauchen lassen«¹⁾, und ferner, daß, »wenn irgend eine Substanz, die aus *Wasser*, Sauerstoff und einem brennbaren oder metallischen Stoff besteht, durch Erhitzung flüssig gemacht und jenen Drähten ausgesetzt wird, ähnliche (Zersetzungs-) Erscheinungen auftreten«²⁾.

473) Von dieser Meinung habe, glaube ich, andere Physiker bewiesen, daß sie unrichtig sey, wiewohl ich

Wasserzersetzung durch gemeine Elektrizität (327. 330) eine Vorkehrung anwandte, die einigen der von mir beschriebenen in Etwas ähnlich ist. Er tauchte eine verwahrte Platinspitze, die mit der Maschine verbunden war, in destillirtes Wasser, und liefs die Elektrizität durch angefeuchtete Baumwollenfasern aus dem Wasser in die Luft entweichen. Auf diesem Wege behauptet er Sauerstoff und Wasserstoff *getrennt* von einander erhalten zu haben. Wäre mir dieser Versuch bekannt gewesen, so hätte er in einer früheren Reihe dieser Untersuchungen (342) angeführt werden müssen; allein er hebt keinen der Einwände, welche ich gegen Vollaston's Apparat, als einen Zeugen für wahre chemische Action, gemacht habe.

1) *Elements of Chemical Philosophy*, p. 169.

2) Ebendaselbst, p. 144 und 145.

keine Angabe der Art anzuführen im Stande bin. Humphry Davy selbst sagt im J. 1801, daß trockner Salpeter, Aetzkali und Actznatron, wenn sie durch einen hohen Wärmegrad flüssig gemacht worden, Leiter des Galvanismus sind ¹⁾; allein er muß geglaubt haben, daß diese Stoffe, oder wenigstens der Salpeter, keine Zersetzung erleiden, denn elf Jahre später sprach er die obigen Behauptungen aus. Im J. 1826 sagte er auch, daß wasserfreie Körper, wie *geschmolzene Bleiglätte* und *geschmolzenes chloresures Kali*, hinreichten, mit Platin und Zink kräftige Ketten zu bilden ²⁾; allein er spricht hier von der *Erzeugung* der Elektrizität in der voltaschen Säule, und nicht von deren Effect, nachdem sie entwickelt worden; eben so wenig geht aus seinen Worten hervor, daß das, was er früher in Bezug auf die *Zersetzung* deutlich behauptet hat, irgend eine Berichtigung erfordere.

474) Ich kann mich zur Beseitigung dieses Gegenstandes auf die letzte Reihe dieser Experimental-Untersuchungen (380. 402) beziehen, da daselbst bewiesen ist, daß es hunderte von Körpern giebt, die in dieser Hinsicht gleich wirksam wie das Wasser sind, daß dahin unter den binären Verbindungen gehören: Oxyde, Chloride, Jodide und selbst Sulfuride (402), und daß unter den zusammengesetzteren Verbindungen, Cyaniden und Salzen, viele von eben so großer Wirksamkeit vorkommen (402).

475) Wasser ist also in dieser Beziehung nur eine unter sehr zahlreichen Klassen von Substanzen, und keineswegs die *alleinige* und *wesentliche*; es ist in Bezug auf Fähigkeit, die Leitung zu erleichtern und Zersetzung zu erleiden, eine der schlechtesten in dieser Klasse. Die Gründe, weshalb man ihm so lange ausschließlicly einen

1) *Journ. of the Royal Institution*, 1802, p. 53.

2) *Phil. Transact. f.* 1826, p. 406.

Charakter beilegte, welchen es so wenig verdient, sind einleuchtend, und liegen in der allgemeinen Nothwendigkeit eines flüssigen Zustandes (394); es ist nämlich von allen Körpern dieser Klasse der *einzigste*, welcher in gewöhnlicher Temperatur flüssig ist; es kommt als das gewöhnliche natürliche Lösemittel reichlich vor, und wird als solches beständig bei physikalischen Untersuchungen angewandt, weil es auf die Körper, diese seyen gelöst oder ausgeschieden, weniger störend, zersetzend und verwickelt wirkt als irgend eine andere Substanz.

476) Die Aehnlichkeit der Zersetzungs- oder Experimentir-Zelle mit den übrigen Zellen der voltaschen Batterie macht es fast gewiss, daß jede der Substanzen, welche in meinem letzten Aufsatz (402) als zersetzbar im flüssigen Zustand beschrieben sind, eben so wirksam, wenn nicht gar wirksamer als das Wasser seyn werden, wenn man sie zwischen die Metallplatten einer Säule bringt. Humphry Davy fand Bleiglätte und chlorsaures Kali in dieser Weise wirksam ¹⁾. Ich habe mannigfaltige voltasche Batterien errichtet und den obigen Schluss bestätigt gefunden. Wenn eine der folgenden Substanzen im geschmolzenen Zustand zwischen Kupfer und Platin eingeschaltet wird, tritt eine mehr oder weniger kräftige voltasche Action auf. Salpeter, chlorsaures Kali, kohlensaures Kali, schwefelsaures Natron, Blei-, Natrium-, Wismuth- und Calciumchlorid, Bleijodid, Wismuthoxyd, Bleioxyd. Der elektrische Strom besaß dieselbe Richtung, wie wenn Säuren auf das Metall gewirkt hätten. Eine noch kräftigere voltasche Combination der Art wurde erhalten, wenn man eine der eben genannten Substanzen oder phosphorsaures Natron auf Platin und Eisen wirken liefs. Auch mit Einschaltung von salpetersaurem Silberoxyd oder Chlorsilber im flüssigen Zustande wurde eine voltasche Action erhalten, doch hatte dann der elektrische Strom die umgekehrte Richtung.

1) *Phil. Transact. f. 1826, p. 406.*

C. Theorie der elektro-chemischen Zersetzung.

477) Die ungemeine Nettigkeit und der Nutzen der elektro-chemischen Zersetzungen haben dem Vermögen, durch welche die voltasche Säule dieselben hervorruft, ein größeres Interesse verliehen als den übrigen Eigenschaften derselben, denn dieses Vermögen ist nicht nur innig verknüpft mit der Fortdauer, wenn nicht gar mit der Erzeugung der elektrischen Erscheinungen, sondern hat uns auch die schönsten Beweise von der Natur mancher zusammengesetzten Verbindung geliefert, ist in den Händen von *Bequerel* ein Mittel zur Bildung zusammengesetzter Körper geworden, hat uns mehre andere Substanzen kennen gelehrt, und uns mit der Hoffnung erfüllt, daß es, vollständig gekannt, noch mehre dergleichen liefern werde.

478) In dem was man als die allgemeinen Thatsachen der elektro-chemischen Zersetzung betrachten kann, stimmen fast Alle überein, die über diesen Gegenstand geschrieben haben. Sie bestehen in der Zerfällung der zersetzbaren Substanz in ihre nähere oder zuweilen in ihre entferntere Bestandtheile, sobald beide Pole unter den geeigneten Umständen mit jener Substanz in Berührung kommen; in der Abscheidung dieser Bestandtheile an auseinanderliegenden Punkten, d. h. an den Polen der Säule, wo sie zuletzt entweder in Freiheit gesetzt oder mit der Substanz der Pole verbunden werden; und in dem beständigen Streben der ausgeschiedenen Bestandtheile zu diesem oder jenem Pole hin, gemäß gewissen wohl ermittelten Gesetzen.

479) Allein in den Ansichten über die Natur der Thätigkeit, durch welche diese Wirkungen hervorgebracht werden, weichen die Physiker sehr von einander ab; und da wir sicherlich eine bessere Anwendung von dieser Kraft zu machen im Stande seyn würden, wenn wir ihre Wirkungsweise wirklich verstünden, so ist diese Meinungsverschiedenheit ein starker Antrieb zu ferneren Un-

tersuchungen. Ich hege die Hoffnung, daß die folgenden Versuche nicht als eine Vermehrung des Zweifelhaften, sondern als eine wahrhafte Erweiterung dieses Zweiges unserer Kenntnisse werden betrachtet werden.

480) Es wird nützlich seyn, hier kurz die bereits aufgestellten Ansichten über die elektro-chemischen Zersetzungen anzuführen, damit man das Widersprechende und Ungenügende des heutigen Zustands derselben einsehen möge, bevor ich eine, wie es scheint, genauer mit den Thatsachen übereinstimmende Ansicht aufstelle. Ich habe gewagt jene Ansichten freimüthig zu beurtheilen, in der Hoffnung, daß ich dadurch ihren hochgesinnten Urhebern keinen Anstoß gebe; denn ich bin überzeugt, sie werden, wenn ich Recht habe, erfreut seyn, daß ihre Ansichten als Wegweiser zum Fortschreiten in der Wissenschaft gedient haben, sollte ich aber in Irrthum verfallen seyn, den Eifer, der mich misleitete, entschuldigen, da er im Dienste jener großen Lehre ausgeübt wurde, deren Gedeihen und Fortschreiten sie gewünscht haben.

481) Grotthufs schrieb im J. 1805 eigends über die Zersetzung der Flüssigkeiten durch voltasche Elektrizität ¹). Er betrachtet die Säule als einen elektrischen Magnet, d. h. als ein *anziehendes* Agens, bei dem die Pole *anziehende* und *abstossende* Kräfte ausüben. Der Pol, von dem die Harzelektrizität ausgeht, zieht Wasserstoff an und stößt Sauerstoff ab, während der, von welchem die Glaselektrizität ausfließt, Sauerstoff anzieht und Wasserstoff abstößt; so daß z. B. jedes der Elemente eines Wassertheilchens einer anziehenden und einer abstossenden Kraft, die in entgegengesetzten Richtungen wirken, ausgesetzt ist. Die Wirkung einer jeden Kraft auf ein in der Bahn des elektrischen Stromes liegendes Wassertheilchen steht im umgekehrten Verhältniß des Quadrats der Entfernung, in welcher sie ausgeübt wird, und so entspringt (wie behauptet wird) für jedes solches

1) *Annal. de chimie*, 1806, T. LVIII p. 64.

Theilchen eine *constantè Kraft* ¹⁾). Das Auftreten der Elemente in Entfernung von einander erklärt er durch eine Reihe von Zersetzungen und Wiederaussetzungen der dazwischenliegenden Theilchen ²⁾), und er hält es für wahrscheinlich, daß diejenigen, welche an den Polen ausgeschieden werden, sich daselbst mit den beiden Elektricitäten verbinden und demzufolge gasförmig werden ³⁾).

482) Humphry Davy's berühmte Baker'sche Vorlesung über einige chemische Wirkungen der Elektricität, gehalten im November 1806, beschäftigt sich fast gänzlich mit der Betrachtung der *elektro-chemischen Zersetzungen*. Die Thatsachen sind von der äußersten Wichtigkeit, und, wie die dadurch gewonnene Resultate, jedermann bekannt. Die Art, wie die Wirkungen stattfinden sollen, ist sehr allgemein angegeben, so allgemein in der That, daß sich vermuthlich ein Dutzend genauer Schemate von elektro-chemischer Action aufstellen lassen, die wesentlich von einander abweichen und doch sämtlich mit der daselbst aufgestellten Definition übereinstimmen.

483) Wo Humphry Davy speciellere Ausdrücke gebraucht, scheint er die zersetzenden Wirkungen auf Anziehungen der Pole zurückzuführen. Diefs ist der Fall bei dem »Allgemeinen Ausdruck der Thatsachen,« den er p. 28 und 29 auch 30 der *Philosophical Transact.* für 1807 giebt. Eben so spricht er p. 160 seiner *Elements of chemical Philosophy* von den großen Anziehungskräften der Oberfläche der Pole. Er erwähnt der Wahrscheinlichkeit einer Reihe von Zersetzungen und Wiederaussetzungen längs der Flüssigkeit, überein-

1) *Annal. de chimie*, 1806, T. LVIII p. 66. 67, auch T. LXIII p. 20.

2) Ebendaselbst, T. LVIII p. 68 und T. LXIII p. 20.

3) Ebendaselbst, T. LXIII p. 34.

stimmend in dieser Hinsicht mit Grotthufs ¹⁾); auch nimmt er an, daß die anziehenden und abstossenden Wirkungen sich von den Metallflächen aus durch die gesammte Flüssigkeit verbreiten, *von einem Theilchen zu einem andern derselben Art übergehen* ²⁾, und von den Polen abgeschwächer werden bis zu der Mitte, die nothwendig neutral sey ³⁾. In Bezug auf diese Abnahme der Kraft mit Zunahme der Entfernung von den Polen sagt er, daß in einem 10" langen Bogen von Wasser eine Lösung von schwefelsaurem Kali in 4" Entfernung von dem positiven Pol nicht mehr zersetzt werde, während es der Fall sey, wenn der Abstand von den Polen nur 2" betrage ⁴⁾.

484) Als Humphry Davy im J. 1826 abermals über diesen Gegenstand schrieb, äußerte er, daß er an der in seiner Originalabhandlung niedergelegten Fundamentaltheorie nichts zu ändern nöthig finde ⁵⁾, und er gebrauchte die Ausdrücke Anziehung und Abstossung anscheinend in gleichem Sinne wie früher ⁶⁾.

485) Im J. 1807 experimentirten die HH. Riffault und Chompré über denselben Gegenstand. Sie kamen zu dem Schluß, daß der voltasche Strom auf seinem ganzen Laufe Zersetzungen in dem feuchten Leiter hervorrufe, nicht vorübergehend bloß zum Behufe der von Grotthufs und Davy erwähnten Wiederezusammensetzungen, sondern zur Erzeugung bleibender Trennungen der Elemente in der *Bahn* des Stroms und anderswo als an den Polen. Sie hielten dafür, der *negative* Strom sammele die Säuren u. s. w. und führe sie zum *positiven* Pol, während der *positive* Strom dasselbe Geschäft

1) *Philosoph. Transact. f. 1807, p. 29 und 30*

2) *Ebendasselbst, p. 29.*

3) *Ebendasselbst, p. 42.*

4) *Ebendasselbst, p. 42.*

5) *Ebendasselbst, 1826, p. 383.*

6) *Ebendasselbst, p. 389. 407. 415.*

mit den Basen vornehme und sie am *negativen* Pol anhäufe. Sie halten gleichfalls die Ströme für desto kräftiger je näher sie den respectiven Polen kommen, und behaupten, der positive Pol sey *stärker* als der negative ¹).

486) Hr. Biot ist sehr vorsichtig in Aeufserung einer Meinung über die Ursache der Trennung der Elemente eines zusammengesetzten Körpers ²). So weit sich aber die Erscheinungen einsehen lassen, bezieht er sie auf die entgegengesetzt elektrischen Zustände der in der Nähe der beiden Pole befindlichen Portionen der zersetztwerdenden Substanz. Am positiven Pol ist die Flüssigkeit am positivsten; von da an nimmt sie an Positivität ab bis zur Mitte, wo sie neutral und nicht elektrisch ist; allein von hier aus bis zum negativen Pole wird sie fortwährend negativer ³). Wird ein Salztheilchen am negativen Pol zersetzt, so nimmt er an, das Säuretheilchen erlange von dem Pol einen stärker negativ elektrischen Zustand als die umgebenden *unzersetzten* Theilchen, und werde daher aus ihnen fortgestossen zu der gegen den positiven Pol hinliegenden Portion der Flüssigkeit, wohin es auch von diesem Pole selbst und von den ihm umgebenden Theilchen der positiven *unzersetzten* Flüssigkeit gezogen werde ⁴).

487) Hr. Biot scheint nicht die von Grotthufs, Davy u. s. w. erwähnten successiven Zersetzungen anzunehmen; allein er scheint zu glauben, dafs die Substanz auf die Dauer ihres Uebergangs mit Elektrizität verbunden oder vielmehr bekleidet werde ⁵), und dafs sie, wie-

1) *Annal. de chimie*, 1807, T. LXIII p. 83.

2) *Précis élémentaire de physique*, 3me Edition, 1824, T. I p. 641.

3) Ebendaselbst, p. 637.

4) Ebendaselbst, p. 641. 642.

5) Ebendaselbst, p. 636.

wohl sie diese Elektricität der umgebenden und sie berührenden unzersetzten Masse mittheile, doch während des Uebergangs einen kleinen Ueberschufs von der zuerst von dem Pole empfangenen Art behalte, und vermöge dieser Differenz durch die Flüssigkeit zu dem entgegengesetzten Pole hingetrieben werde ¹).

488) Diese Theorie schließt ein, daß die Zersetzung an beiden Polen bei bestimmten Portionen der Flüssigkeit stattfinde, durchaus aber nicht bei den dazwischenliegenden Theilchen. Die letzteren dienen bloß als unvollkommene Leiter, welche, indem sie einen elektrischen Zustand annehmen, die an den Polen stärker elektrisirten Theilchen vermöge einer Reihe gewöhnlicher elektrischer Anziehungen und Abstofsungen in entgegengesetzten Richtungen durch sich hintreiben ²).

489) Hr. A. de la Rive untersuchte diesen Gegenstand näher und machte darüber i. J. 1825 einen Aufsatz bekannt ³). Er glaubt, Diejenigen, welche die Erscheinungen auf die Anziehungskräfte der Pole bezögen, gäben mehr einen allgemeinen Ausdruck für die Thatsache als eine Erklärung derselben. Er betrachtet die Resultate als Folge einer wirklichen, durch eine Art von Verwandtschaftsspiel bewirkten Verbindung der ganzen oder vielmehr der halben Anzahl der Elemente mit den von den Polen ausgehenden Elektricitäten (a. a. O. p. 200. 202). Der Strom aus dem positiven Pol verbindet sich mit dem Wasserstoff oder den daselbst vorhandenen Basen, und indem er den Sauerstoff oder die Säuren in Freiheit setzt, führt er die Substanzen, mit denen er ver-

1) *Précis élémentaire de physique, 3me Edit. 1824, T. I p. 642.*

2) *Ebendasselbst, p. 638. 642.*

3) *Ann. de chim. et de phys. T. XXVIII p. 190.*

bunden ist durch die Flüssigkeit zu dem negativen Pol, wo er, vermöge der besonderen Eigenschaft des Metalls als Leiters ¹⁾, von den Substanzen getrennt wird, in das Metall eindringt, und den Wasserstoff oder die Basen auf dessen Oberfläche zurückläßt. In derselben Weise setzt die Elektrizität aus dem negativen Pol den Wasserstoff oder die vorhandenen Basen in Freiheit, verbindet sich mit dem Sauerstoff oder den Säuren und führt sie zu dem positiven Pol, wo sie dieselben absetzt ²⁾. In dieser Beziehung kommt Hr. A. de la Rive's Hypothese zum Theile mit der der Herren Riffault und Chompré überein (485).

490) Hr. de la Rive hält dafür, die zersetzt werdenden Portionen der Materie seyen diejenigen, welche sich in der Nähe *beider* Pole befinden. Er nimmt mit Anderen die successiven Zersetzungen und Wiederkompositionen im ganzen Lauf der Elektrizität durch den feuchten Leiter nicht an ³⁾, glaubt aber, die Theile in der Mitte desselben blieben ungeändert oder dienten wenigstens nur zur Leitung der beiden von den Polen aus in entgegengesetzter Richtung gehenden Ströme von Elektrizität und Substanz. Die Zersetzung eines Wasser- oder Salztheilchens kann daher an jedem der Pole stattfinden, und, wenn sie einmal zu Stande gekommen, ist sie für die Zeit beendet, da keine Recombination stattfindet, angenommen, daß die momentane Vereinigung des fortgeführten Partikels mit der Elektrizität so betrachtet werden kann.

491) Die letzte Ansicht über diesen Gegenstand stammt meines Wissens von Hr. Hachette her, und datirt sich vom October 1832 ⁴⁾. Er äußert sie gele-

1) *Ann. de chim. et de phys.* T. XXVIII p. 202.

2) Ebendasselbst, p. 202.

3) Ebendasselbst, p. 197. 198.

4) Ebendasselbst, T. LI p. 73. (*Annal.* Bd. XXVII S. 395.)

gentlich bei Beschreibung der Zersetzung des Wassers durch magneto - elektrische Ströme (346). Er sagt: Eins der Resultate des Versuches besteht darin, dafs es für die chemische Zersetzung des Wassers nicht nöthig ist, wie man vorausgesetzt hat, dafs die Wirkung der beiden Elektricitäten, der positiven und negativen, gleichzeitig vorhanden sey.

492) Es ist mehr denn wahrscheinlich, dafs viele andere Ansichten über die elektro-chemische Zersetzung publicirt worden sind, und unter ihnen vielleicht einige, welche von den obigen abweichen, und, wäre ich bekannt mit ihnen, selbst meiner eigenen Ueberzeugung nach, die Bekanntmachung meiner Ansichten unnöthig machen. Sollte diefs der Fall seyn, so bedaure ich meine Unkenntnis derselben und bitte deren Verfasser um Entschuldigung.

493) Dafs die elektro-chemische Zersetzung nicht von irgend einer directen Anziehung oder Abstofsung der Pole (darunter die metallischen Enden entweder der voltaschen Batterie oder des Apparats der gewöhnlichen Elektrisirmaschine verstanden) (312) auf die sie berührenden oder ihnen benachbarten Elementen abhänge, geht sehr deutlich aus den in der Luft angestellten Versuchen hervor (462. 465), wo die entwickelten Substanzen nicht an einem der Pole angehäuft, sondern, vermöge der Richtung des Stroms, an den Enden der zersetzten Substanz entwickelt, ich möchte sagen ausgestofsen wurden. Allein trotz der auferordentlichen Unähnlichkeit in der Beschaffenheit der Luft und der Metalle, und der fast gänzlichen Verschiedenheit zwischen ihnen in Bezug auf Leitung der Elektricität und Ladung mit derselben, kann es vielleicht noch behauptet werden, wiewohl ganz hypothetisch, dafs nun die angränzenden Luftportionen die Flächen oder Orte der Attraction seyen, wie es nach der Voraussetzung früher die Metalle waren. Um die-

sen und andere Punkte zu erläutern, bemühte ich mich eine Vorrichtung zu ersinnen, durch welche ich einen Körper gegen eine Wasserfläche so gut wie gegen Luft oder Metall zersetzen könnte, und dies gelang mir unzweideutig auf folgende Weise. Da der Versuch, um erfolgreich zu werden, aus sehr natürlichen Gründen viele Vorsichtsmaßregeln erfordert, und ich mich zur Erläuterung der Ansichten, die ich aufzustellen wagen will, späterhin auf ihn berufen muß, so werde ich ihn ausführlich beschreiben.

494) Ein vier Zoll hoher und eben so viel im Durchmesser haltender Glascylinder (Fig. 6 Taf. III) war querüber getheilt durch eine Scheidewand *a* von Glimmer, die von seinem Rande anderthalb Zoll herabging und an den Seiten vollkommen wasserdicht schloß. Ein drei Zoll breiter Platinspatel *b* ward an der einen Seite der Scheidewand in den Cylinder gestellt, und daselbst durch einen am Boden liegenden Glasklotz festgehalten, so daß von dem Gase, welches im Laufe des Versuchs an ihm erzeugt wurde, nichts jenseits der Glimmerwand aufsteigen und daselbst Ströme in der Flüssigkeit erzeugen konnte. Eine starke Lösung von schwefelsaurer Magnesia wurde, mit sorgfältiger Vermeidung allen Spritzens, in den Cylinder gegossen, bis sie etwas über den unteren Rand der Glimmerwand *a* emporgestiegen war; es wurde sorgfältig darauf gesehen, daß in der linken oder *c* Seite des Cylinders weder das Glas noch der Glimmer oberhalb des Niveaus der Flüssigkeit durch Erschütterungen benäht wurde. Ein dünnes, sauberes und wohl mit destillirtem Wasser durchnähtes Korkstück wurde nun auf der *c* Seite sanft auf die Lösung gesetzt, und auf dasselbe langsam destillirtes Wasser gegossen, bis dies auf der Lösung der schwefelsauren Magnesia eine $\frac{1}{2}$ Zoll dicke Schicht bildete. Jetzt wurde das Ganze einige Minuten stehen gelassen, damit alle am Korke haften gebliebene Lösung herabgesunken, oder von dem Wasser, das ihn trug, entfernt worden

war; dann wurde wieder destillirtes Wasser in ähnlicher Weise hinzugefügt, bis es beinahe den Rand des Cylinders erreichte. Auf diese Weise nahm die Lösung des Bittersalzes den ganzen unteren Theil des Cylinders und rechts von der Glimmerwand auch den oberen Theil desselben ein; allein links von der Scheidewand ruhte auf dieser Lösung eine anderthalb Zoll dicke Wasserschicht *cd*, und zwar, wie es sich bei horizontaler Durchsicht ergab, in einer sehr scharf abgeschnittenen Berührungsfläche. Ein zweiter Platinpol *e* ward gerade unter der Oberfläche des Wassers angebracht, und zwar in einer fast horizontalen Lage, nur so viel geneigt, daß das während der Zersetzung entwickelte Gas entweichen konnte. Der untergetauchte Theil war drei und einen halben Zoll lang und einen breit, und durch eine etwa sieben Achtelzoll dicke Schicht Wasser von der Bittersalzlösung geschieden.

495) Der letztere Pol *e* wurde nun mit dem negativen Ende einer voltaschen Batterie von vierzig Paaren vierquadratzölliger Platten verbunden, der andere Pol *b* dagegen mit dem positiven Ende derselben. An beiden Polen fand Wirkung und Gasentwicklung statt; allein durch die Dazwischenkunft des reinen Wassers war die Zersetzung, verglichen mit der, welche die Batterie in einer gleichförmigen Lösung hervorgebracht haben würde, sehr schwach. Nach einer kleinen Weile (weniger denn eine Minute) erschien auch Magnesia an der negativen Seite; *allein sie erschien nicht am negativen Pol*, sondern im Wasser, an der Berührungsfläche zwischen Wasser und Lösung; als man horizontal durch den Cylinder sah, konnte man wahrnehmen, daß sie auf der Lösung lag, und sich nicht über ein Viertelzoll über dieselbe erhob, während das übrige Wasser bis zum Pol hin vollkommen klar war. Bei Unterhaltung der Wirkung erregten die vom negativen Pol aufsteigenden Wasserstoffgasblasen einen Wirbel im Wasser, welcher in der Mitte empor- und an den Seiten herabstieg, und dem gerade

unter dem Pol befindlichen Theil der Magnesiawolke das Ansehen gab, wie wenn er von diesem Pol angezogen würde; diese Erscheinung war indess ganz und gar eine Wirkung der Ströme, und stellte sich erst ein, lange nachdem die verlangten Phänomene hinreichend ausgemittelt worden waren.

496) Nach einer Weile wurde die voltasche Communication unterbrochen, und die Pole mit möglichst geringer Erschütterung aus dem Wasser und der Lösung gezogen, damit die an ihnen haftende Flüssigkeit untersucht werden konnte. Der Pol *a* zeigte bei Berührung mit Kurkumäpapier keine Spur von Alkali; es konnte nichts als reines Wasser an ihm aufgefunden werden. Der Pol *b* dagegen, wiewohl aus einer grösseren Tiefe und Menge von Flüssigkeit hervorgezogen, wurde so sauer befunden, dafs er unzweideutig auf Lackmus, auf die Zunge und andere Prüfmittel einwirkte. Hier waren also durchaus keine alkalischen Salze dazwischen getreten, welche zuerst eine Zersetzung erlitten, und dann durch einen blofs chemischen Procefs die Abscheidung der Magnesia entfernt von den Polen bewirkten.

Der Versuch wurde mehrmals wiederholt und immer mit demselben Erfolg.

497) Da man nun die bei elektro-chemischen Zersetzungen ausgeschiedene Substanz erscheinen lassen kann gegen Luft (465. 469), welche nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch kein Leiter ist, auch nicht zersetzt wird, — oder gegen Wasser (495), welches leitend und zersetzbar ist, oder gegen Metallpole, welche vortreffliche Leiter, aber unzersetzbar sind, — so scheint wenig Grund vorhanden, die Erscheinungen im Allgemeinen von einer *Anziehung* oder von anziehenden Kräften solcher Pole, wenn diese auf gewöhnliche Weise angewandt werden, abzuleiten, da man in den beiden ersteren Fällen schwerlich dergleichen Anziehungen annehmen kann.

498) Es liefse sich sagen, dafs in diesen Fällen die

Flächen der Luft oder des Wassers zu Polen würden, und als solche anziehende Kräfte ausübten; allein welchen Beweis hat man dafür? die Thatsache, daß die entwickelten Substanzen sich daselbst sammeln, kann nicht als ein solcher angenommen werden, denn sie ist es gerade, die erklärt werden soll. Vielleicht könnte man auch sagen, im feuchten Leiter sey ein jeder Querschnitt wie der, wo im gegenwärtigen Falle Lösung und Wasser sich berühren, als ein Pol zu betrachten. Allein dieß scheint mir nicht die Ansicht Derjenigen, oder wenigstens Einiger Derjenigen, gewesen zu seyn, die über diesen Gegenstand geschrieben haben; und ist auch unvereinbar mit den von ihnen angenommenen Gesetzen für die Abnahme der Kraft mit zunehmender Entfernung von den Polen.

499) Grotthufs zum Beispiel beschreibt die Pole als Centra von anziehenden und abstossenden Kräften (481), die sich umgekehrt wie die Quadrate der Entfernungen verändern, und daher, sagt er, werde ein Theilchen, das sich irgendwo zwischen den Polen befinde, mit constanter Kraft angetrieben. Allein die resultirende Kraft, welche aus der von ihm angenommenen Combination entspringt, würde keinesweges überall constant, vielmehr an den Polen am stärksten seyn, und von diesen nach der Mitte hin abnehmen. Grotthufs hat jedoch, zufolge meiner Versuche (502. 505) *in der Thatsache* Recht, daß die auf die Theilchen wirkende Kraft überall im ganzen Bogen gleich stark ist, wenn man die Bedingungen des Versuchs möglichst einfach gemacht hat; allein diese Thatsache widerspricht seiner Theorie, und, wie ich glaube, auch allen Theorien, welche die Zersetzungen von einer Anziehungskraft der Pole ableiten.

500) Sir Humphry Davy ¹⁾, welcher auch von der *Abnahme* der Kraft mit Zunahme der Entfernung von den Polen spricht (483), nimmt an, daß wenn auch beide

1) *Philosoph. Transact.* 1807, p. 42.

Pole zersetzend auf die Substanzen einwirken, doch die Zersetzungskraft nach der Mitte hin *abnehme*. In der Angabe dieser Thatsache widerspricht er Grotthufs, und er erwähnt eines Versuchs, bei welchem schwefelsaures Kali, das in einem feuchten Leiter von constanter Länge in verschiedene Entfernungen von den Polen gebracht worden war, zersetzt wurde, wenn es sich nahe an den Polen befand, aber nicht, wenn es von ihnen entfernt war. Dies würde sich auch nothwendig aus der Theorie ergeben, welche die Pole als Attractions- und Repulsionscentra betrachtet; allein ich habe die Angabe durch keine weiteren Versuche unterstützt gefunden (505), und in dem einen, von Davy erwähnten rührte die Erscheinung unzweifelhaft von einer der vielen mit solchen Untersuchungen verknüpften Störungen her.

501) Ein Glasgefäß ward durch eine senkrecht befestigte Platinplatte in zwei gleiche Zellen getheilt. Darüber wurde eine Haube (*head*) von Glimmer befestigt, um das bei dem Versuche entwickelte Gas aufzufangen, dann jede Zelle und der Raum unter dem Glimmer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Als Pole wurden zwei Platindrähte angewandt, von denen jeder sich in einer Platinplatte endigte. Jeder war in eine Röhre eingeschlossen und in deren einem Ende luftdicht befestigt, so daß er darin beweglich war, und doch das an ihm entwickelte Gas gesammelt werden konnte. Die Röhren wurden mit den Säuren gefüllt und eine von ihnen in jede Zelle getaucht. Jeder Platinpol war an der Oberfläche gleich der einen Seite der Platinwand in der Mitte des Glasgefäßes, und das Ganze konnte betrachtet werden als eine Vorrichtung zwischen den Polen der Batterie eines feuchten, zersetzbaren Leiters, der in der Mitte durch ein dazwischen gesetztes Platindiaphragma getheilt war. Erforderlichenfalls konnte einer der Pole leicht weiter in der Röhre hinaufgezogen werden, und dann war das Platindiaphragma nicht mehr in der Mitte des feuch-

ten Leiters. Allein es mochte sich bei dieser Vorrichtung in der Mitte oder an den Seiten befinden, so entwickelte sich an ihm immer eine eben so große Menge Sauerstoff und Wasserstoff wie an den beiden äußeren Platten ¹).

502) Wenn die Galvanometerdrähte in Platten endigen und diese getaucht sind in verdünnte Säure, welche in einem regelmäßig geformten rechteckigen und an beiden Enden durch Pole von gleichem Querschnitt wie die Flüssigkeit mit der voltaschen Säule verbundenen Glastrog enthalten ist, so wird ein Theil der Elektrizität durch den Galvanometer gehen und eine gewisse Ablenkung bewirken. Und wenn die Platten immer in derselben Entfernung von einander und von den Seiten des Trogs gehalten werden, wenn sie stets einander parallel und gleichförmig in Bezug auf die Flüssigkeit gestellt sind, so wird der Galvanometer, seine Platten mögen nahe der Mitte der zersetzenden Lösung oder nahe den Enden derselben eingetaucht seyn, doch immer dieselbe Ablenkung, und folglich dieselbe elektrische Wirkung anzeigen.

503) Klar ist, daß wenn die Weite des zersetzenden Leiters variirt, wie es immer der Fall ist, wenn bloße Drähte oder Platten als Pole in eine Lösung getaucht oder von dieser rings umgeben sind, sich kein constanter Ausdruck für die Wirkung auf ein einzelnes im Laufe des Stromes liegendes Theilchen geben, noch irgend ein nützlicher Schluß in Bezug auf die vermeintliche Anziehungs- oder Abstosungskraft der Pole ziehen läßt. Die Kraft wird sich verändern, je nachdem der Abstand von den Polen sich verändert, je nachdem das Theilchen sich gerade zwischen den Polen oder mehr

1) Bei diesem und ähnlichen Versuchen sind gewisse Vorsichtsmaßregeln nöthig, die man nur verstehen und befolgen kann, wenn man die im ersten Theil der sechsten Reihe dieser Untersuchungen beschriebenen Erscheinungen kennen wird.

oder weniger auf einer Seite befindet, und gar je nachdem es den Seiten des Gefäßes näher oder ferner liegt, oder die Gestalt des Gefäßes selbst sich ändert, und in der That wird sich, durch zweckmäßige Veränderungen in der Form der Vorrichtung, die auf ein einziges Theilchen wirkende Kraft verstärken, schwächen oder unveränderlich erhalten lassen, der Abstand dieses Theilchens von den Polen mag dabei unveränderlich bleiben oder größer oder kleiner werden.

504) Nach zahlreichen Versuchen bin ich zu dem Glauben geführt, den folgenden allgemeinen Ausdruck für richtig zu halten, doch beabsichtige ich, ihn viel weiter zu prüfen, und wünsche daher, daß er gegenwärtig nicht für durchaus genau angesehen werde. Die Summe der chemischen Zersetzung ist constant für jeden Querschnitt eines zersetzt werdenden Leiters von gleichförmiger Beschaffenheit, welche Entfernung auch die Pole von einander oder von dem Querschnitt haben mögen, oder wie auch der Querschnitt die Ströme durchschneide, sey es senkrecht oder schief, so daß er fast von Pol zu Pol reicht, oder, wie auch der Querschnitt gestaltet seyn möge, eben, gekrümmt oder unregelmäßig im höchsten Grad; vorausgesetzt nur, daß der elektrische Strom in constanter Quantität erhalten werde (377) und daß der Durchschnitt alle Theile des durch den zersetzt werdenden Leiter gehenden Stromes einschliesse.

505) Ich habe Grund zu glauben, daß dieser Satz sich noch mehr verallgemeinern und folgendergestalt ausdrücken lasse: Bei constanter Quantität von Elektricität ist für jeden zersetzt werdenden Leiter, bestehe dieser aus Wasser, Salzlösungen, Säuren, geschmolzenen oder sonstigen Körpern, auch der Betrag der elektrochemischen Action eine constante Größe, d. h. äquivalent einem normalen auf der gewöhnlichen Affinität beruhenden chemischen Effect. Ich habe diese Untersuchung mit

nehren anderen in Arbeit, und werde sie in einer der folgenden Abhandlungen mittheilen.

506) Wider die Hypothesen, das Anziehung von den Polen die Ursache der elektro-chemischen Zersetzung sey, liessen sich noch viele andere Gründe anführen; doch will ich lieber zu der Ansicht übergehen, die mir vereinbarer mit den Thatsachen scheint, und nur noch die Bemerkung machen, das, wenn die Zersetzung mittelst der voltaschen Batterie von der Anziehung der Pole oder der sie umgebenden Theile abhinge, diese elektrische Anziehung, da sie stärker ist als die gegenseitige Anziehung der getrennten Theilchen, stärker seyn würde, wenn auch nicht als die stärkste, doch als eine sehr starke chemische Anziehung, wie sie z. B. zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, Kalium und Sauerstoff, Chlor und Natrium, Säure und Alkali u. s. w. stattfindet; — eine Folgerung, welche, obgleich vielleicht nicht unmöglich, doch beim gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse sehr unwahrscheinlich erscheint.

507) Die Ansicht des Hrn. De La Rive (489), und auch die der HH. Riffault und Chompré (485) von der Art, wie die elektro-chemische Zersetzung bewirkt wird, ist sehr verschieden von der bereits betrachteten, und wird nicht durch Gründe oder Thatsachen gegen die letztere vertheidigt. Genommen wie sie von dem ersteren Physiker aufgestellt ist, scheint sie mir unzureichend, die von mir beschriebenen Versuche über Zersetzung gegen Luft- (462. 469) und Wasserflächen (495) zu erklären. Denn, wenn man auch zwischen Metallen und feuchten Leitern die physikalischen Verschiedenheiten, welche Hr. de la Rive annimmt, um die Durchlassung der aus Substanz und Elektrizität gebildeten Verbindung durch letztere (die feuchten Leiter), und die Durchlassung der bloßen Elektrizität durch erstere (die Metalle) zu erklären, für einen Augenblick zugiebt, so ist doch

das Verhältniß der Luft zu einem Metall in elektrischer Hinsicht so klein, daß man, statt der Ersetzung des letzteren durch die erstere (462) eine gerade umgekehrte Wirkung erwarten sollte. Und selbst wenn man dies einräumt, würde doch der Versuch mit dem Wasser (495) auf einmal alles niederschlagen, indem der zersetzende Pol dabei aus einer Substanz besteht, welche als fähig, die Verbindung von Elektrizität und Substanz zu leiten, angesehen wird.

508) Was die Ansichten der HH. Riffault und Chompré betrifft (485), so ist das Vorkommen einer Ablagerung im Laufe des Stroms den wohlbekannten Wirkungen, welche bei den bis heute angewandten Formen des Versuchs erhalten wurden, so zuwider, daß es bewiesen werden muß, bevor die darauf beruhende Hypothese berücksichtigt zu werden braucht.

509) Die Betrachtung der verschiedenen Theorien über die elektro-chemische Zersetzung hat mir, während sie mich mißtrauisch machte, Zu!rauen gegeben, ihre Zahl um eine zu vermehren; denn erst dadurch, daß die, welche ich vorschlage, nach der reiflichsten Ueberlegung, die ungeheure Sammlung der zu diesem Zweig der Wissenschaft gehörigen Thatsachen zu erklären, und mit ihr übereinzustimmen, von keiner derselben widersprochen zu werden scheint, bin ich ermutigt sie aufzustellen.

510) Die elektro-chemische Zersetzung beruht, wie bekannt, wesentlich auf dem *Strom* von Elektrizität. Ich habe gezeigt, daß in gewissen Fällen (375) die Zersetzung proportional ist der durchgegangenen Elektrizitätsmenge, gleichviel welche Intensität sie oder ihre Quelle besitzt, und daß dasselbe wahrscheinlich für alle Fälle richtig ist (377), selbst wenn man einerseits die Sache in größter Allgemeinheit und andererseits den Ausdruck in großer Genauigkeit nimmt.

511) Indem ich hier von dem Strome spreche, sehe ich mich genöthigt noch umständlicher zu seyn als bei

einer früheren Gelegenheit (283), da hierin die Ansichten der Physiker sehr verschieden sind, wiewohl sie, was die Wirkung des Stroms betrifft, übereinstimmen. Einige Physiker nehmen, mit Franklin, nur Ein elektrisches Fluidum an; und diese müssen hinsichtlich der allgemeinen Gleichförmigkeit und des Charakters des Stroms übereinkommen. Andere nehmen zwei elektrische Fluida an, und bei diesen finden sich sonderbare Abweichungen.

512) Die HH. Riffault und Chompré z. B. sind der Meinung, der positive wie der negative Strom bewirke für sich Zersetzung, und sie behaupten, der positive Strom sey *kräftiger* als der negative ¹⁾, indem salpetersaures Natron unter gleichen Umständen von dem ersteren zersetzt werde, von letzteren aber nicht.

513) Hr. Hachette ²⁾ sagt: Es ist für die Zersetzung des Wassers nicht nöthig, wie man geglaubt hat, dafs die Wirkung der beiden Elektricitäten, der positiven und negativen, gleichzeitig geschehe. Dieser Satz, verstehe ich ihn recht, schliesst ein, dafs man die eine Elektricität unabhängig von der anderen erhalten und zu Zersetzungen anwenden könne.

514) Die Ansicht des Hrn. de la Rive stimmt bis zu einem gewissen Grade mit der des Hrn. Hachette, denn er nimmt an, die beiden Elektricitäten zersetzen gesonderte Portionen Wasser (490) ³⁾. An einer Stelle spricht er von den beiden Elektricitäten als zwei Einflüssen, wodurch er vielleicht vermeiden wollte, eine entschiedene Meinung über das unabhängige Daseyn elektrischer Fluida zu äufsern. Da aber angenommen wird, diese Einflüsse verbinden sich mit den in Freiheit gesetzten Elementen durch eine Art von chemischer Wahlverwandtschaft und verstecken so lange gänzlich ihren Cha-

1) *Annal. de chim.* 1807, T. LXIII p. 84.

2) Ebendaselbst, 1832, T. LI p. 73.

3) Ebendaselbst, 1825, T. XXVIII p. 197. 201.

rakter, so giebt dieß der Idee viel Schwankendes, in sofern eine solche Art von Verbindung nur denkbar ist zwischen Dingen, die eine unabhängige Existenz besitzen. Die beiden elementaren elektrischen Ströme, welche sich von Pol zu Pol in entgegengesetzten Richtungen bewegen, bilden den gewöhnlichen *voltaschen Strom*.

515) Hr. Grotthufs ist zu glauben geneigt, die Elemente des Wassers verbänden sich bei ihrer Trennung an den Polen mit den Elektricitäten und würden so Gase. Hrn. de la Rive's Ansicht ist dieser gerade entgegengesetzt, denn nach ihm sind die Elemente während ihres Durchgangs durch die Flüssigkeit Verbindungen mit den Elektricitäten, und bei ihrer Entwicklung an den Polen werden sie deselektisirt.

516) Ich habe unter den vielen zur Stütze dieser Ansichten angeführten oder auf elektro-chemische Zersetzungen oder elektrische Ströme bezüglichen Versuche nachgesehen, ob einer darunter mehr für die Theorie von zwei Elektricitäten spreche als für die von einer Elektricität; allein ich habe nicht eine einzige Thatsache auffinden können, die dieß im Stande wäre. In der Annahme der Hypothese von zwei Elektricitäten bin ich viel weniger im Stande gewesen, den geringsten Grund zu dem Glauben zu finden, daß in dem Strome die eine Elektricität kräftiger sey als die andere, oder daß eine ohne die andere vorhanden seyn könne, oder daß die eine auch nur im geringsten Grade verändert werden könne, ohne daß nicht bei der andern eine entsprechende Verbindung eintrete. Wenn, bei der Voraussetzung von zwei Elektricitäten, ein Strom von der einen ohne den der anderen erhalten, oder der Strom der einen mehr als der der anderen verstärkt oder geschwächt werden könnte, so würde sicherlich eine Veränderung in den chemischen oder magnetischen Wirkungen oder in beiden zu erwarten seyn; allein solche Veränderungen sind nicht beobachtet worden. Wenn ein Strom so geleitet wird, daß

er in einem Theile seines Laufes chemisch, und in einem anderen magnetisch wirkt, so findet man immer, daß die beiden Wirkungen zusammen auftreten. Meines Wissens ist noch nicht ein Strom hervorgebracht, welcher chemisch wirkte und nicht magnetisch, eben so wenig wie einer, der als Magnet wirkte und nicht zu gleicher Zeit auch chemisch ¹).

517) *Blofs nach den Thatsachen zu urtheilen*, giebt es nicht den geringsten Grund, das Wesen (*influence*), welches in dem, was wir in Metallen, geschmolzenen Körpern, feuchten Leitern oder selbst in Luft, in Flammen und verdünnten elastischen Mitteln einen elektrischen Strom nennen, vorhanden ist, als ein Zusammengesetztes oder Complicirtes zu betrachten. Es ist niemals in einfachere oder elementare Wesen zerlegt worden, und läßt sich vielleicht am besten betrachten als *die Axe einer Kraft, die nach entgegengesetzten Richtungen genau gleich starke aber entgegengesetzte Wirkungen ausübt* (*an axis of power having contrary forces, exactly equal in amount, in contrary directions*).

518) Was die elektro-chemische Zersetzung betrifft, so scheint mir, daß der Effect hervorgebracht wird durch eine in Richtung des elektrischen Stromes ausgeübte *innere Corpuscular-Action*, und daß sie herrührt von einer Kraft, *die entweder der gewöhnlichen chemischen Affinität der vorhandenen Körper hinzutritt oder dieser Richtung verleiht*. Der sich zersetzende Körper kann betrachtet werden als eine Masse wirkender Theilchen, von denen alle die, welche in dem Laufe des elektrischen Stromes liegen, zu der Endwirkung beitragen; und dadurch, daß die gewöhnliche chemische Affinität durch den Einfluß des elektrischen Stromes, parallel seinem Laufe, in der einen Richtung verringert, geschwächt oder

1) Thermo-elektrische Ströme machten keine Ausnahme, weil sie, wenn sie nicht chemisch wirken, auch keine Ströme sind.

theilweise neutralisirt, und in der andern verstärkt und unterstützt wird, geschieht es, dafs die verbundenen Theilchen eine Neigung haben, entgegengesetzte Wege einzuschlagen.

519) In dieser Ansicht hängt der Effect wesentlich ab von der entgegengesetzten chemischen Affinität der Theilchen entgegengesetzter Art. Die Theilchen a, a , Fig. 7 Taf. III, können nicht anders von einem Pol N zum andern Pol P übergeführt werden, als wenn sie Theilchen b, b der entgegengesetzten Art finden, welche bereit sind in entgegengesetzter Richtung zu wandern; denn es ist nur ihre gesteigerte Affinität zu solchen Theilchen, verbunden mit der geschwächten Affinität zu den auf ihrem Wege hinter ihnen liegenden, wodurch sie vorwärts getrieben werden; und wenn ein Theilchen a , Fig. 8, au dem Pole anlangt, wird es ausgeschlossen oder in Freiheit gesetzt, weil das Theilchen b von entgegengesetzter Art, mit dem es einen Augenblick zuvor in Verbindung war, unter der überführenden Wirkung des Stroms eine gröfsere Verwandtschaft hat zu dem in seinem Wege vor ihm liegenden Theilchen a' als zu dem Theilchen a , zu welchem seine Verwandtschaft geschwächt worden ist.

520) So lange man nur ein einziges zusammengesetztes Theilchen betrachtet, kann man den Fall für analog mit einer gewöhnlichen Zersetzung ansehen; denn bei Fig. 8 kann man sich denken, es werde a durch die überwiegende Verwandtschaft von a' zu b aus der Verbindung ab getrieben, und a' bekomme diese höhere Verwandtschaft durch die relative Lage, welche $a'b$ und a in Bezug auf die Richtung der Axe der von dem Strome herbeigeführten elektrischen Kraft (517) einnehmen. Da aber alle zusammengesetzten Theilchen im Laufe des Stroms, mit Ausnahme der die Pole unmittelbar berührenden, gemeinschaftlich wirken und aus elementaren Theilchen bestehen, welche, während sie nach einer Richtung hin austreiben, nach der anderen ausgetrieben werden,

so wird der Fall verwickelter, jedoch nicht schwieriger zu begreifen.

521) Es wird hier nicht vorausgesetzt, daß die thätigen Theilchen in einer geraden Linie zwischen den Polen liegen. Die Wirkungslinien, welche man als Repräsentanten der elektrischen Ströme ansehen kann, die eine zersetzt werdende Flüssigkeit durchlaufen, haben in vielen Fällen eine sehr unregelmäßige Gestalt; und selbst in dem einfachsten Fall, daß zwei Drähte oder Spitzen als Pole in einen Tropfen oder eine größere Portion einer Flüssigkeit eingetaucht sind, müssen diese Linien von den Polen aus rasch divergiren; und die Richtung, in welcher die chemische Verwandtschaft zwischen den Theilchen die stärkste Abänderung erleidet (519. 520), wird sich mit der Richtung dieser Linien verändern und beständig mit ihnen übereinstimmen. Allein selbst in Bezug auf diese Linien soll nicht vorausgesetzt seyn, daß die aufeinander wirkenden Theilchen ihnen nothwendig parallel liegen, sondern nur, daß sie im Allgemeinen mit deren Richtung übereinstimmen. Zwei Theilchen, nehmen wir an, werden in ihren gewöhnlichen chemischen Beziehungen zu einander nicht gestört, wenn sie gegen das ihnen benachbarte Stück des elektrischen Stroms in einer senkrechten Linie liegen, dagegen in ihrer Verwandtschaft erhöht, wenn ihre Verbindungslinie nach einer Seite hin gegen den Strom neigt, geschwächt, wenn diese Linie nach der andern Seite hin neigt, und endlich wird der Effect ein Maximum, wenn die Linie dem Strome parallel liegt.

522) Daß die Wirkungen, wie sie auch beschaffen seyn mögen, häufig in schiefen Richtungen stattfinden, erhellt daraus, daß sie sich auf Theilchen erstrecken, die in vielen Fällen nicht in gerader Linie zwischen den Polen

liegen. Wenn so z. B. Drähte als Pole in einem mit einer Lösung gefüllten Glase angewandt werden, geschehen die Zersetzungen und Wiederezusammensetzungen auch rechts und links von der geraden Linie zwischen den Polen, so wie überhaupt allenthalben, wohin die Ströme sich erstrecken, wie es viele Versuche beweisen; sie müssen daher oft zwischen Theilchen stattfinden, die gegen den Strom schief liegen. Noch schiefer gegen die Bahn der Ströme müssen häufig die Zersetzungen und Wiederezusammensetzungen eintreten, wenn ein Metallgefäß die Lösung enthält und den einen Pol bildet, während eine bloße Spitze oder ein Draht als anderer Pol genommen ist.

523) Die Theorie, welche ich aufzustellen wagte, erfordert (beinahe) die Annahme, daß die elementaren Theilchen eines der elektro-chemischen Zersetzung fähigen zusammengesetzten Körpers einen Einfluß auf einander ausüben, der sich über diejenigen hinausstreckt, mit denen sie in unmittelbarer Berührung stehen. So muß für das Wasser angenommen werden, daß ein Wasserstofftheilchen, welches mit einem Sauerstofftheilchen verbunden ist, sich gegen andere Sauerstofftheilchen, wiewohl diese mit anderen Wasserstofftheilchen verbunden sind, nicht ganz indifferent verhalte, sondern eine Verwandtschaft oder Anziehung gegen sie äußere, welche, obgleich unter den gewöhnlichen Umständen nicht so stark als die, durch welche es mit seinem eigenen Sauerstofftheilchen verbunden ist, dieselbe doch unter dem in einer bestimmten Richtung thätigen elektrischen Einfluß gar übertreffen kann. Diefs allgemeine Verhalten der in Verbindung stehenden Theilchen zu andern, mit denen sie nicht verbunden sind, zeigt sich deutlich genug bei vielen rein chemischen Vorgängen, besonders bei denen, wo bloß partielle Zersetzungen stattfinden, so wie bei Berthollet's Versuchen über die Wirkungen der Quantität auf die Verwandtschaft; und wahrscheinlich steht dasselbe in

in Beziehung und Zusammenhang mit der Aggregationsanziehung, sowohl bei festen als flüssigen Körpern. Es ist merkwürdig, daß bei Gasen und Dämpfen, denen die Aggregationsanziehung fehlt, auch die zersetzende Kraft der Elektrizität anscheinend ausbleibt und zugleich der chemische Einfluß der Masse nicht mehr wahrnehmbar ist. Nicht unwahrscheinlich beruht die Unzersetzbarkeit in diesen Fällen auf der Abwesenheit jener gegenseitigen Anziehung der Theilchen, welche die Ursache der Aggregation ist.

524) Ich hoffe nun meine Ansicht über die Ursache der elektro-chemischen Zersetzung, wenn auch in allgemeinen Ausdrücken, doch deutlich angegeben zu haben, so weit diese Ursache für jetzt nachgewiesen und verstanden werden kann. Ich denke mir die Effecte als entsprungen aus *inneren*, der in Zersetzung begriffenen Substanz angehörigen Kräften, und nicht aus *äußerlichen*, wie sie betrachtet werden könnten, wenn sie unmittelbar von den Polen abbiugen. Ich nehme an, die Wirkungen seyen Folge einer durch den elektrischen Strom hervorgerufenen Abänderung der chemischen Verwandtschaft der in oder neben der Bahn des Stromes liegenden Theilchen, durch welche diese das Vermögen erlangen, in einer Richtung stärker als in der andern zu wirken, demgemäß durch eine Reihe folgweiser Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen in entgegengesetzten Richtungen fortgeführt, und endlich an den in Richtung des Stromes liegenden Gränzen des in Zersetzung begriffenen Körpers ausgetrieben oder ausgeschlossen werden, und *dieses* in größserer oder geringerer Menge, je nachdem der Strom mehr oder weniger stark ist (377). Ich glaube daher, es würde philosophischer seyn und die Thatfachen unmittelbarer bezeichnen, von dem zersetzt werden den Körper in Bezug auf den durch ihn gehenden Strom zu sprechen, als in Bezug auf die mit ihm in Berührung stehenden sogenannten Pole; und demgemäß zu sagen,

dafs, während der Zersetzung, Sauerstoff, Chlor, Jod, Säuren u. s. w. zu dem negativen Ende, und verbrennliche Stoffe, Metalle, Alkalien, Basen u. s. w. zu dem positiven Ende der zersetzwerdenden Substanz übergeführt werden (467). Ich glaube nicht, dafs eine Substanz in dem elektrischen Strom weiter fortgeführt werden kann als bis zu dem Punkte, wo sie aufhört Theilchen zu finden, mit denen sie im Stande ist sich zu verbinden. Als Thatsachen, die diese Ansichten erläutern, kann ich mich zunächst auf die bereits beschriebenen, in Luft (465) und in Wasser (495) angestellten Versuche beziehen; jetzt will ich ihnen noch einige andere hinzufügen.

... 525). Um zu zeigen, dafs die Zersetzung und die Fortführung der Elemente abhängig sey von der chemischen Verwandtschaft der anwesenden Substanzen, wurden Versuche mit Schwefelsäure in folgender Weise angestellt. Es wurde verdünnte Schwefelsäure bereitet; ihr spezifisches Gewicht war 1021,2. Nun wurde auch eine Lösung von schwefelsaurem Natron bereitet, von solcher Stärke, dafs ein Maafs von derselben genau so viel Schwefelsäure enthielt als ein gleiches Maafs von jener verdünnten Säure. Ferner wurde bereitet eine Lösung von reinem Natron und eine von reinem Ammoniak, jede von solcher Stärke, dafs ein Maafs derselben genau von einem Maafse der verdünnten Schwefelsäure gesättigt wurde.

... 526) Es wurden vier Glasstassen wie in Fig. 9 Taf. III aufgestellt, siebenzehn Maafs der verdünnten Schwefelsäure (525) in jede der Tassen *a* und *b*, und siebenzehn Maafs der Lösung des schwefelsauren Natrons in jede der Tassen *A* und *B* gegossen. Zur Verbindung von *a* und *b* mit *A* und *B* wurde Asbest angewandt, welcher gut mit Säure gewaschen, darauf der voltaschen Säule ausgesetzt, gut mit Wasser gewaschen und nun durch Ausdrücken getrocknet worden war; die Stücke waren an Gewicht möglichst gleich, und so kurz, als es

mit ihrem Zweck, eine wirksame Verbindung herzustellen, verträglich war. *b* und *A* waren durch zwei an die Enden eines Drahts gelöthete Platten oder Pole von Platin verbunden, und die Tassen *a* und *B* standen durch ähnliche Platten in Verbindung mit einer voltaschen Batterie von vierzig Paaren vierquadratzölliger Platten, nämlich *a* mit dem negativen und *B* mit dem positiven Pole derselben. Die Batterie, welche nicht stark geladen worden, wurde über eine halbe Stunde geschlossen erhalten. Hiedurch wurde die Gewissheit erhalten, dafs ein gleicher Strom durch *ab* und durch *AB* ging, und sowohl dort als hier eine gleiche Menge gleich starker Säure seiner Wirkung unterworfen ward, nur dafs sie dort blofs in Wasser gelöst, hier zugleich an ein Alkali gebunden war.

527) Bei Unterbrechung der Batterie wurden die Asbeststücke ausgehoben und die an ihren Enden hängenden Tropfen in die respectiven Tassen fallen gelassen. Die Säuren in *a* und *b* wurden zuerst verglichen, zu dem Ende tarirte ich zwei Abdampfschalen und gofs die Säure von *a* in die eine und die von *b* in die andere; da die eine etwas schwerer war als die andere, brachte ich ein Tröpfchen aus der schwereren in die leichtere, um sie an Gewicht gleich zu machen. Beim Neutralisiren mit der Natronlösung (525) erforderte die Säure aus *a* oder der negativen Tasse 15 Theile Natronlösung, und die aus *b* oder der positiven Tasse 16,3 Theile. Dafs die Summe hievon nicht 34 ist, rührt hauptsächlich von der in den Asbest eingezogenen Säure her; nimmt man indess aus beiden Zahlen das Mittel, 15,65 Theile, so erhellt, dafs ein Vierundzwanzigstel von der ursprünglich in der Tasse *a* befindlichen Säure durch den Einfluss des elektrischen Stroms aus *a* in *b* geführt worden war.

528) Beim Vergleiche der Verschiedenheit der Säuren in *A* und *B* hielt ich die strenge Gewichtsgleichheit nicht für nothwendig, da die Lösung anfangs neutral war

und deshalb nicht auf Probedüssigkeit wirken konnte, jetzt aber alle freie Säure in *B* und alles freie Alkali in *A* seyn mußte. Die Lösung in *A* erforderte zu ihrer Neutralisation 3,2 Maasse der zubereiteten Säure (525), die Lösung in *B* zu der ibrigen 3,2 Maass von der Natronlösung (525). Da der Asbest ein wenig Säure und Alkali aus den Tassen weggenommen haben mußte, so waren diese Mengen um so viel zu klein; und es ergiebt sich deshalb, daß während der elektrischen Action ein Zehntel von der ursprünglich im Gefäße *A* befindlichen Säure nach *B* geführt worden war.

529) Bei einem zweiten ähnlichen Versuche ging von der gebundenen Säure ein Zehntel bis Elftel von *A* nach *B*, während von der freien Säure ein Fünfunddreißigstel von *a* nach *b* ging. Andere Versuche dieser Art gaben ähnliche Resultate.

530) Die Variation der elektro-chemischen Zersetzung, die Uebertragung der Elemente und deren Anhäufung an den Polen, nach Maassgabe als die der Wirkung ausgesetzte Substanz aus Theilchen von mehr oder weniger entgegengesetzter chemischer Verwandtschaft besteht, nebst dem Einfluß der letzteren Umstände ergeben sich zur Genüge aus diesen Fällen, wo eine *gleiche Menge* Schwefelsäure sich unter der Einwirkung eines *gleichen* Stromes befand, nur daß diesem in dem einen Falle die schwache Verwandtschaft des Wassers zur Säure und in dem anderen Falle die stärkere des Natrons zu derselben gegenüberstand. Im letzteren Fall war die fortgeführte Menge drittelhalb bis drei Mal größer als in dem ersten, und es geht daraus sehr deutlich hervor, daß die Uebertragung sehr von der gegenseitigen Action der Theilchen des zersetzt werdenden Körpers abhängt.

531) Bei einigen der vorherigen Versuche wurde die Säure aus den Tassen *a* und *b* durch Ammoniak neu-

tralisirt, dann zur Trockne abgedampft, zur Rothgluth erhitzt, und der Rückstand auf schwefelsaure Salze geprüft. Es wurde hiebei aus *a* mehr schwefelsaures Salz erhalten als aus *b*, zum Beweise, dafs es unmöglich gewesen, Salzbasen (abstammend vom Asbest, Glase oder vielleicht den ursprünglichen Beimengungen der Säure) auszuschliessen, und dafs sie mitgeholfen, die Säure in *b* zu führen. Allein die Menge war klein, und die Säure ward hauptsächlich durch Verwandtschaft zum anwesenden Wasser übergeführt.

532) Ich bemühte mich gewisse Versuche anzustellen, durch welche Salzlösungen gegen Wasserflächen zersetzt werden mußten. Anfangs arbeitete ich mit der Elektrisirmaschine und mit einem Stücke Fließpapier oder Asbest, das mit der Lösung getränkt war, und an seinen beiden Enden in Berührung stand mit zugespitzten Papierstücken, die mit reinem Wasser angefeuchtet waren, und dazu dienten, den elektrischen Strom zum mittleren Stück hinein und heraus zu leiten. Allein ich traf auf viele störende Schwierigkeiten. So liefs es sich nicht verhüten, dafs das Wasser und die Lösung in den Papierstücken sich an den Berührungspunkten vermischten. Ferner liefs sich unter dem Einflufs der elektrischen Action so viel Säure aus dem mit der Ableitung verbundenen Papier oder vielleicht selbst aus der Luft austreiben, dafs dadurch das an dem positiven Ende der zersetzten Lösung entwickelte Alkali neutralisirt, und so nicht blofs hier an Erscheinen gehindert, sondern wirklich zu der metallischen Gränze übergeführt wurde. Und in der That, wenn man die Papierspitzen sich hier nicht berühren liefs, und man die Maschine drehte, bis an dem ausgehenden oder positiven Ende des mit der Glaubersalzlösung befeuchteten Kurkumäpapiers Alkali entwickelt ward, hatte man nur nöthig, die gegenüberliegende empfangende Spitze des mit der Ableitung verbundenen und mit destillirtem Was-

ser befeuchteten Papiers auf die braune Spitze des Kurkumäpapiers zu legen und beide zusammenzudrücken, um sogleich den alkalischen Effect verschwinden zu machen.

533) Der schon beschriebene Versuch mit schwefelsaurer Magnesia (495) begreift jedoch gerade einen solchen Fall, und zeigt sehr klar, daß die Schwefelsäure und die Magnesia zu ihrer gegenseitigen Uebertragung und endlichen Ausscheidung genau so beitragen, wie die Schwefelsäure und das Natron in den (527) gegebenen Resultaten auf einander wirken; und daß die Magnesia, sobald sie über den Bereich der Säure vorgerückt ist, und keine Substanz mehr findet, mit der sie sich verbinden kann, mit dem ihr eigenthümlichen Charakter zum Vorschein kommt, und nicht länger im Stande ist, ihre Wanderung gegen den negativen Pol hin fortzusetzen.

534) Die Theorie, welche ich gewagt habe aufzustellen, scheint mir alle hauptsächlichsten Umstände der elektrochemischen Zersetzung in genügender Weise zu erklären.

535) Zunächst erklärt sie, weshalb in allen gewöhnlichen Fällen die ausgeschiedene Substanz nur an den Polen erscheint; denn die Pole sind die Gränzflächen der zersetzwerdenden Substanz, und, an ihnen ausgenommen, findet jedes Theilchen andere Theilchen von entgegengesetzter Tendenz, mit denen es sich verbinden kann.

536) Dann erklärt sie, warum in vielen Fällen die ausgeschiedenen Elemente oder Substanzen nicht von den Polen *zurückgehalten* werden, was keine geringe Schwierigkeit für diejenigen Theorien ist, welche die Zersetzung direct von einer Anziehungskraft der Pole ableiten. Wenn ein Stück Platin durch irgend ein Mittel so viel Kraft erlangt, daß es ein Wasserstofftheilchen von dem augenblicks zuvor mit ihm verbundenen Sauerstofftheilchen abtrennen und anziehen kann, so scheint kein hinreichender Grund, und keine Thatsache, aufser der zu erklärenden, vorhanden zu seyn, woraus erhellt, warum das-

selbe nicht auch analog mit allen gewöhnlichen Anziehungskräften, wie die der Schwere, des Magnets, der Cohäsion, chemischen Verwandtschaft u. s. w., das von ihm kurz zuvor aus der Ferne und aus einer Verbindung aufgenommene Theilchen *zurückhalten* sollte. Und doch thut es dieß nicht, sondern läßt es ungehindert entweichen. Diese Erscheinung hängt auch nicht davon ab, daß das Theilchen Gasform annimmt, denn Säuren und Alkalien u. s. w. behalten gleichfalls die Freiheit sich in der den Pol umgebenden Flüssigkeit zu verbreiten, und zeigen kein besonderes Bestreben sich mit dem Pol zu verbinden oder sich ihm anzuhängen. Es giebt zwar eine Masse von Fällen, wo eine Verbindung mit dem Pole stattfindet, aber diese erklären nicht die Fälle der Nicht-Verbindung, und daher auch nicht das allgemeine Princip der Zersetzung.

537) Allein nach der von mir so eben aufgestellten Theorie scheint der Vorgang eine natürliche Folge davon zu seyn, daß die abgeschiedenen Substanzen aus der in Zersetzung begriffenen Masse ausgestoßen werden (518 519), und *nicht ausgezogen werden durch eine Anziehung*, welche ohne angebbaren Grund ihre Wirkung auf ein Theilchen abbricht, während sie fortfährt auf andere gleichartige Theilchen zu wirken; daß ferner, es mögen die Pole aus Metall, Wasser oder Luft bestehen, dennoch die Substanzen abgeschieden, zuweilen in Freiheit gesetzt, zuweilen mit der Substanz der Pole verbunden werden, je nach der chemischen Natur der letzteren, d. h. nach der chemischen Beziehung ihrer Theilchen zu denen, welche die in Zersetzung begriffene Substanz hergiebt.

538) Die Theorie giebt von der Uebertragung der Elemente in einer Weise Rechenschaft, welche mir nichts unerklärt zu hinterlassen scheint; und in der That waren es die Erscheinungen der Uebertragung in den vielen Fällen der Zersetzung geschmolzener Körper (380. 402), welche, vereint mit den in der Luft gemachten Versu-

chen, zu ihrer Aufstellung Anlafs gaben. Fälle, wie die früheren, wo auf binäre Verbindungen von leichter Zersetzbarkeit eingewirkt wurde, erläutern die Theorie vielleicht am besten.

539) Chlorblei z. B. in einer gebogenen Röhre geschmolzen (400) und durch Platindrähte zersetzt, giebt Blei, welches zu dem sogenannten negativen Pol übergeht, und Chlor, welches am positiven auftritt, dabei theils in Freiheit gesetzt, theils mit dem Platin verbunden wird. Das gebildete Platinchlorid, als löslich im Bleichlorid, ist auch der Zersetzung unterworfen, und so wird das Platin selbst allmählig durch die in Zersetzung begriffene Substanz fortgeführt und neben dem Blei am negativen Pol gefunden.

540) Bleijodid entwickelt viel Blei am negativen, und viel Jod am positiven Pol.

541) Ein hübsches Beispiel liefert Chlorsilber, besonders wenn es durch Pole von Silberdraht zersetzt wird. Schmilzt man es auf einem Stücke Glas und bringt die Pole mit ihm in Berührung, so wird am negativen Pol viel Silber ausgeschieden, und am positiven Pol eine gleich große Menge aufgelöst, denn es entweicht dabei kein Chlor. Bei sorgfältiger Handhabung läßt sich der negative Draht aus dem geschmolzenen Kügelchen herausziehen, da hier Silber reducirt wird und dies als Fortsatz des Poles dient, und so kann man einen fünf bis sechs Zoll langen Draht oder Faden reducirten Silbers erzeugen. Gleichzeitig wird das Silber des positiven Pols von dem sich daselbst hinbegebenden Chlor rasch aufgelöst, so daß man den Draht fortwährend einsenken muß wie er wegschmilzt. Der ganze Versuch schließt nur zwei Elemente ein, Silber und Chlor, und erläutert in niedlicher Weise das Fortschreiten dieser Elemente in entgegengesetzten Richtungen, parallel dem elektrischen Strom, welcher während seiner Dauer ihren gegenseitigen Ver-

wandtschaften (524) eine gleichförmige allgemeine Richtung giebt.

542) Nach meiner Theorie wird ein Element oder eine unter den beim Versuche obwaltenden Umständen unzersetzbare Substanz (wie z. B. eine verdünnte Säure oder ein verdünntes Alkali) nicht übertragen oder von Pol zu Pol fortwandern, so lange es nicht in chemische Beziehung tritt zu einem andern Elemente oder eine andere Substanz, die in entgegengesetzter Richtung fortzugehen strebt; denn sie betrachtet den Effect als wesentlich abhängig von der wechselseitigen Beziehung solcher Theilchen. Allein die Theorien, welche die Wanderung der Elemente von Anziehungen und Abstofsungen der Pole ableiten, erfordern keine solche Bedingung, d. h. es ist kein Grund vorhanden, warum die Anziehung abseits des positiven Pols und die Abstofsung abseits des negativen Pols, welche ein zwischen beiden Polen befindliches Theilchen freier Säure erleidet, nicht eben so stark seyn sollten (bei gleicher Stärke der elektrischen Ströme) als im Fall das Theilchen zuvor mit Alkali verbunden gewesen wäre; im Gegentheil hätte man allen Grund zu der Vermuthung, das sie im ersten Fall, wo sie keine kräftige chemische Verwandtschaft zu überwinden haben, stärker seyn und die Säure schneller zu dem positiven Pole führen müßten ¹). Dennoch ist dieß nicht der Fall, wie durch die Versuche mit freier und gebundener Säure gezeigt worden ist (526. 528).

543) Hrn. de la Rive's Theorie, wie ich sie verstehe, erfordert auch nicht, das die Theilchen sich in Verbindung befinden müssen; sie nimmt nicht einmal an, das wo es zwei Reihen von Theilchen giebt, die fähig sind sich mit einander zu verbinden und durch einander fortzugehen, dieselben sich wirklich verbinden, sondern

1) Selbst Humphry Davy meint, die Anziehung des Pols würde von einem Theilchen einem andern *gleicher* Art mitgetheilt (483).

setzt voraus, daß sie als getrennte Verbindungen von Substanz und Elektrizität fortwandern. Allein in Wirklichkeit wandert die freie Substanz *nicht*, sondern *nur* die gebundene.

544) Es ist sehr schwierig unter den Lösungen oder Flüssigkeiten Beispiele zu finden, welche diesen Punkt erläutern, und zwar weil es schwer hält, zwei Flüssigkeiten zu finden, welche leiten, sich nicht mischen, und bei denen ein aus der einen entwickeltes Element nicht ein Element in der andern vorfände, mit dem es sich verbinden könnte. Lösungen von Säuren und Alkalien eignen sich nicht hiezu, weil sie durch eine Art Anziehung existiren; und Erhöhung der Löslichkeit eines Körpers in einer Richtung, und Verminderung derselben in entgegengesetzter ist gerade ein eben so guter Grund zur Uebertragung als die Abänderung der Verwandtschaft zwischen Säure und Alkali selbst. Deseungeachtet ist der Fall mit der schwefelsauren Magnesia gerade ein solcher (494. 495) und zeigt, daß ein Element oder ein Bestandtheil allein nicht fähig ist übertragen zu werden, oder gegen einen der Pole zu wandern.

545) Viele der Metalle sind jedoch in ihrem starren Zustande sehr schöne Beispiele der erforderlichen Art. Wenn man nämlich einen Platinstreif als positiven Pol in einer Lösung von Schwefelsäure anwendet, wird der Sauerstoff, wird die Säure zu ihm geben; allein diese Substanzen haben keine solche chemische Verwandtschaft zum Platin, daß sie sich mit diesem, selbst unter den günstigsten, vom Strome herbeigeführten Umständen (518. 524), verbinden könnten. Das Platin bleibt daher wo es ursprünglich war, und hat kein Bestreben zum negativen Pol zu wandern. Ersetzt man aber das Platin durch einen Streif Eisen, Zink oder Kupfer, so kann sich der Sauerstoff mit dem positiven Pol verbinden, und das Metall, woraus dieser besteht, beginnt sogleich als Oxyd zum negativen Pol zu wandern, und wird endlich daselbst

abgelagert. Wenn nun, unter Beibehaltung des Platinpols, ein geschmolzenes Chlorid, wie das von Blei, Zink, Silber u. s. w. statt der Schwefelsäure genommen wird, so findet das Platin Elemente, mit denen es sich verbinden kann; es tritt in die Verbindung ein, wirkt wie andere Elemente bei der elektro-chemischen Zersetzung, wird rasch durch die geschmolzene Substanz geführt und am negativen Pol ausgestoßen.

546) Warum nicht das Metall des positiven Pols durch den dazwischen liegenden Leiter geführt und am negativen Pol abgesetzt werde, selbst wenn es nicht chemisch auf das Element der umgebenden Flüssigkeit wirken kann, dazu finde ich in den Theorien, welche die elektro-chemische Zersetzung von Anziehungen und Abstofsungen der Pole herleiten, nur geringen Grund, und in Herrn de la Rive's Theorie gar keinen. Man kann nicht sagen, daß die Cohäsionsanziehung einen solchen Vorgang verbindere, denn dieser stellt sich auch ein, wenn man den Pol von dem leichtesten Platin-schwamm verfertigt hat. Selbst wenn Gold, das durch schwefelsaures Eisenoxydul gefällt worden, in die Lösung eingertührt wird, häuft es sich nicht am negativen Pol an, und doch ist bei diesem die Cohäsionsanziehung fast gänzlich überwunden, die Theilchen sind so zart, daß sie Stunden lang schwebend bleiben, und sich beim leisesten Stofs vollkommen ungehindert gegen jeden der Pole bewegen. Wenn sie indess durch chemische Verwandtschaft in *Beziehung stehen* zu einer vorhandenen Substanz, werden sie mit Kraft zum negativen Pol getrieben ¹⁾.

- 1) Bei Anstellung dieses Versuchs muß sorgfältig darauf gesehen werden, daß keine Substanz zugegen ist, die etwa chemisch auf das Gold wirken könne. Wiewohl ich das angewandte Metall sehr sorgfältig wusch und in sehr verdünnte Schwefelsäure einrührte, erhielt ich doch zuerst Gold am negativen Pol, und dies wiederholte sich sogar, als die Platinpole gewechselt wurden. Allein bei Untersuchung der klaren Flüssigkeit, die nach Abl-

547) Zur Stütze dieser Argumente diene die Bemerkung, daß bis jetzt (so viel ich weiß) bei bloßen Gemengen noch keine Hinführung einer Substanz zu einem Pole oder Neigung dem elektrischen Strome zu gehorchen, beobachtet worden ist; d. h. eine Substanz, die in einer Flüssigkeit zertheilt ist, aber zu ihr oder zu den während der Action aus ihr entwickelten Substanzen keine merkliche chemische Verwandtschaft besitzt, scheint in keinem Falle von dem elektrischen Strome afficirt zu werden. Es wurde gepülverte Holzkohle in verdünnte Schwefelsäure eingerührt, und so der Einwirkung einer in Platinpolen endigenden voltaschen Batterie ausgesetzt; allein es ließ sich von einem Streben der Kohle zum negativen Pole nicht das Geringste beobachten. Sublimirter Schwefel wurde in eine ähnliche Säure eingerührt und so der nämlichen Einwirkung unterworfen, wobei eine Silberplatte als negativer Pol diente; allein der Schwefel zeigte nicht die geringste Neigung zum Hingang nach jenem Pol, das Silber lief nicht an, und es erschien auch kein Schwefelwasserstoffgas. Der Versuch mit Magnesia und Wasser (495. 533), so wie diejenigen, wo fein zertheilte Flüssigkeiten in gewisse Lösungen eingerührt wurden (546), sind auch von derselben Art; und in der That, Substanzen, welche, wie die Magnesia aus der schwefelsauren Magnesia, einen Augenblick zuvor mit Kraft gegen den Pol getrieben wurden, werden im Moment, wo sie ihren unabhängigen Zustand annehmen, ganz indifferent gegen den Pol, und verbreiten sich in der umgebenden Flüssigkeit.

548) Zwar giebt es viele Beispiele, wo unlösliche

gerung des Goldes in der Zelle war, fand ich in ihr ein wenig Gold gelöst und auch etwas Chlor. Ich wusch daher das der voltaschen Action ausgesetzt gewesene Gold sorgfältig, rührte es in andere reine verdünnte Schwefelsäure ein, und fand nun, als ich die Pole darauf wirken ließ, nicht das geringste Streben, dem negativen Pole zuzuwandern.

Körper, wie Glas, schwefelsaurer Baryt, Marmor, Schiefer, Basalt u. s. w. eine Einwirkung erleiden; allein sie bilden keine Ausnahme, denn die auf dieselben gegossenen Substanzen standen hinsichtlich ihrer chemischen Verwandtschaft in directer und starker Beziehung zu ihnen, so daß diese Zersetzungen in die Klasse der gewöhnlichen Erscheinungen fallen.

549) Als eine allgemeine Folgerung läßt sich hinstellen, daß, je directer die Körper in ihrer chemischen Verwandtschaft einander entgegengesetzt sind, desto leichter auch ihre Trennung durch elektro-chemische Zersetzung erfolgt, vorausgesetzt, daß andere Umstände, wie z. B. Unlöslichkeit, Mangel an Leitungsfähigkeit, Mengenverhältnisse u. s. w., nicht störend eingreifen. Dies ist bekanntlich der Fall bei Wasser und Salzlösungen, und ich habe es auch richtig gefunden bei *trocknen* Chloriden, Jodiden, Salzen u. s. w., wenn diese durch Schmelzung (402) für die elektro-chemische Zersetzung geeignet gemacht worden sind. Bei Anwendung der voltaschen Batterie zu dem Zweck, Körper in ihre etwaigen Bestandtheile zu zerlegen, ist also zu erinnern, daß der Erfolg nicht abhängen wird von der Schwäche der Verwandtschaft, welche die gesuchten Elemente zusammenhält, sondern im Gegentheil von deren Stärke. Und darnach lassen sich Verfahrensweisen erdenken, durch welche wir, mit *Hinzuziehung* gewöhnlicher chemischer Kräfte und mit Hülfe der Schmelzung (394. 417), in den Stand gesetzt werden, tiefer als für jetzt in die Constitution unserer chemischen Elemente einzudringen.

550) Einige der schönsten und überraschendsten Fälle von elektro-chemischer Zersetzung und Uebertragung, welche Humphry Davy in seinem berühmten Aufsatz beschrieben hat ¹⁾, sind die, bei denen Säuren durch Alkalien, und Alkalien oder Erden durch Säuren

1) *Philosoph. Transact. f. 1807, pt. I.*

ren ¹) getrieben wurden. Dafs Substanzen, welche die stärksten Anziehungen zu einander haben, auf diese Weise an ihrer Verbindung gehindert wurden, oder dafs, wie es dort heifst, längs dem ganzen Bogen eine Vernichtung oder zeitweise Aufhebung ihrer natürlichen Verwandtschaft bewirkt ward, erregte das höchste Erstaunen. Wenn indess die von mir gefafste Ansicht der Erscheinungen richtig ist, so erhellt, dafs das, was zu einem *Wunder* gestempelt worden, eine *nothwendige Bedingung* zu der Uebertragung oder Zersetzung ist, und dafs die Uebertragung einer Säure von Pol zu Pol desto mehr erleichtert wird, je mehr Alkali in der Bahn dieser Säure vorhanden ist. Vielleicht gibt es keine Fälle, welche die Verschiedenheit zwischen meiner und den früheren Theorien besser in's Klare setzen, als die aus den letzteren hervorgegangenen Ansichten über Thatsachen wie die obigen.

551) Die Fälle, in denen, wegen Fällung von schwefelsaurem Baryt, Schwefelsäure nicht durch Baryt, und Baryt nicht durch Schwefelsäure getrieben werden konnte ²), treten in den Bereich des schon beschriebenen Gesetzes (380. 412), demgemäfs der flüssige Zustand so allgemein erfordert wird. Sobald diese Stoffe als schwefelsaurer Baryt den starren Zustand annehmen, werden sie für eine Elektrizität von so niederer Spannung als die der volta'schen Batterie wirklich Nichtleiter, und dann ist die Einwirkung dieser Elektrizität auf sie fast unendlich geschwächt.

552) Die von mir aufgestellte Theorie stimmt aufs Befriedigendste mit der Thatsache, dafs ein Element oder eine Substanz den Ort seiner Ruhe oder vielmehr den seiner Ausscheidung zuweilen an diesem, zuweilen an jenem Pole findet. Hievon gibt der Schwefel ein sehr gutes Beispiel. Wenn Schwefelsäure durch die Säule zersetzt wird, scheidet sich der Schwefel am negativen

1) *Philosoph. Transact.* 1807, p. 24.

2) *Ebendasselbst*, p. 23.

Pole aus; wird aber Schwefelsilber auf ähnliche Weise zersetzt (436), so erscheint der Schwefel am positiven Pol. Und wenn im letzteren Fall ein heißer Platinpol angewandt wird, um den abgeschiedenen Schwefel zu verflüchtigen, so ist die Beziehung dieses Pols zu dem Schwefel genau dieselbe wie die Beziehung des nämlichen Pols, bei dessen Eintauchung in Wasser, zum Sauerstoff. In beiden Fällen wird das Element an dem Pole in Freiheit gesetzt, aber nicht von diesem zurückgehalten, und es geht daher, vermöge seiner Elasticität, Unverbindbarkeit und Unmischbarkeit in das umgebende Mittel über. Offenbar wird der Schwefel zu diesen entgegengesetzten Richtungen bestimmt durch seine entgegengesetzten Beziehungen zum Sauerstoff und Silber; und auf solche allgemeine Beziehungen habe ich alle elektro-chemischen Erscheinungen zurückgeführt. Wo diese nicht vorhanden sind, kann keine elektro-chemische Action stattfinden. Wo erstere am stärksten sind, ist es auch die letztere. Wo sie umgekehrt sind, kehrt sich auch die Richtung der Uebertragung eines Stoffes um.

553) Das *Wasser* ist als eine derjenigen Substanzen anzusehen, welche sich nach *jedem* der Pole hinführen läßt. Werden die Pole in verdünnte Schwefelsäure getaucht (527), so geht die Säure zum positiven und das Wasser zum negativen Pol; werden sie aber in die verdünnte Lösung eines Alkalis getaucht, so geht das Alkali zum negativen und das Wasser zum positiven Pol.

554) Ein anderer Stoff, der als überführbar zu jedem der Pole betrachtet werden kann, ist der Stickstoff; allein wegen der vielen Verbindungen, die er bildet, und von denen einige zu diesem, andere zu jenem Pole wandern, habe ich es nicht immer leicht gefunden, die wahren Umstände seines Auftretens festzusetzen. Eine reine

starke Ammoniaklösung ist ein so schlechter Elektricitätsleiter, dafs sie schwerlich leichter zersetzt wird als reines Wasser. Wird aber schwefelsaures Ammoniak in derselben aufgelöst, so geht die Zersetzung sehr gut von Statten; der Stickstoff wird fast, und in einigen Fällen ganz rein, am positiven entwickelt und Wasserstoff am negativen.

555) Andererseits erscheint, wenn eine starke Lösung vom salpetersauren Ammoniak zersetzt wird, Sauerstoff am positiven Pol, und Wasserstoff, zuweilen neben Stickstoff, am negativen Pol. Wendet man geschmolzenes salpetersaures Ammoniak an, so erscheint am negativen Pol Wasserstoff, gemengt mit etwas Stickstoff. Starke Salpetersäure liefert reichlich Sauerstoff am positiven Pol, dagegen am negativen kein Gas, nur salpetrige Säure. Verdünnte Salpetersäure bleibt anscheinend unverändert, liefert nur Sauerstoff und Wasserstoff vom anwesenden Wasser. Starke Salpetersäure, in welcher salpetersaures Ammoniak gelöst worden ist, liefert am negativen Pol ein Gas, welches größtentheils Wasserstoffgas ist, sichtlich aber auch etwas Stickgas enthält. Ich glaube, dafs in einigen dieser Fälle etwas Stickgas am negativen Pol erschien. Ich vermuthe jedoch, dafs in allen diesen und allen früheren Fällen das Erscheinen des Stickgases am positiven oder negativen Pol gänzlich ein secundärer Effect ist, und nicht eine unmittelbare Wirkung der zersetzenden Kraft des elektrischen Stromes.

556) Einige wenige Beobachtungen über die sogenannten *Pole* der voltaschen Säule scheinen jetzt nicht überflüssig zu seyn. Die Pole sind blofs die Oberflächen oder Thüre, durch welche die Elektricität zu der zersetztwerdenden Substanz ein- oder austritt. Sie begrenzen die Ausdehnung jener Substanz in dem Laufe des elektrischen Stromes, sind die Enden derselben in dieser Richtung, und deshalb gehen die Elemente bis dahin und nicht weiter.

557) Metalle sind vortreffliche Pole, weil sie ein starkes Leitvermögen besitzen, sich mit den gewöhnlich der Einwirkung ausgesetzten Substanzen nicht mischen, starr sind, und die Gelegenheit darbieten, solche zu wählen, auf welche die gewöhnlichen Substanzen keine chemische Action ausüben.

558) Wasser ist, wenige Fälle ausgenommen (494), schwierig als Pol anzuwenden, weil es eine geringe Leitungsfähigkeit besitzt, sich mit den meisten Substanzen vermischt und hinsichtlich der chemischen Verwandtschaft in Beziehung zu ihnen steht. Es besteht aus Elementen, welche in ihren elektrischen und chemischen Beziehungen einander direct und stark entgegengesetzt sind, jedoch mit einander verbunden einen Körper liefern neutraler als irgend ein anderer. So giebt es denn nur wenige Substanzen, welche nicht durch chemische Verwandtschaft in Beziehung kämen zum Wasser oder zu einem seiner Elemente; und deshalb wird die Uebertragung der Unzahl von Körpern, welche sich, in Wasser gelöst, in die Bahn des elektrischen Stromes bringen lassen, begleitet oder unterstützt von der Uebertragung des Wassers oder seiner Elemente. Das ist der Grund, weshalb die abgeschiedenen Substanzen so selten an der Vorderfläche des Wassers liegen bleiben, und weshalb also das Wasser nicht die gewöhnlichen Dienste eines Poles verrichtet.

559) Luft und einige Gase sind jedoch frei von dem letzteren Uebelstand, und können daher in manchen Fällen (461 u. s. w.) angewandt werden; allein wegen ihrer ungemein schwachen Leitungsfähigkeit lassen sie sich nicht bei dem voltaschen Apparat anwenden. Dadurch ist ihr Gebrauch beschränkt, denn der voltasche Apparat ist unter den bis jetzt entdeckten der einzige, welcher eine hinreichende Menge von Elektrizität (371. 376) liefert, um mit Leichtigkeit eine elektro-chemische Zersetzung zu bewirken.

560) Wo die Pole von der Art sind, daß sie durch

die ausgeschiedenen Substanzen entweder blofs in Folge ihrer natürlichen oder vermöge der durch den elektrischen Strom erhöhten Beziehung zu ihnen (518) eine chemische Einwirkung erleiden, werden sie angefressen und die aufgelösten Theile derselben sind der Uebertragung unterworfen, ganz wie die Theile des ursprünglich in Zersetzung genommenen Körpers. Zur Stütze der Ansicht, welche ich von der Ursache der elektro-chemischen Zersetzung, der Uebertragung und Ausscheidung der Elemente gefafst habe, liefse sich eine unermessliche Reihe solcher Erscheinungen anführen. Platin z. B., als positiver und negativer Pol in eine Lösung von schwefelsaurem Natron getaucht, hat keine Verwandtschaft oder Anziehung zu den ausgeschiedenen Körpern, Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefelsäure und Natron, und ermangelt der Eigenschaft sich mit ihnen zu verbinden oder sie zurückzuhalten. Zink aber kann sich mit dem Sauerstoff und der Säure verbinden, verbindet sich am positiven Pol auch wirklich mit ihnen, und beginnt sogleich als Oxyd nach dem negativen Pol zu wandern. Wenn Holzkohle, die sich nicht mit Metallen verbinden kann, den negativen Pol in einer Metalllösung abgibt, so vereinigt sie sich nicht mit den aus der Lösung auf ihre Oberfläche abgelagerten Stoffen; wenn sie aber in verdünnter Schwefelsäure den negativen Pol bildet, so ist sie fähig sich mit dem daselbst entwickelten Sauerstoff zu verbinden, und erzeugt demnach Kohlensäure und Kohlenoxydgas in Fülle.

561) Einen grofsen Vortheil bieten die Metalle häufig dadurch dar, dafs man unter ihnen ein solches zu dem Pole nehmen kann, welches von den sich ausscheidenden Elementen angegriffen wird oder nicht. Der darauf begründete Nutzen des Platins ist bekannt. Bei der Zersetzung von Schwefelsilber und anderen Schwefelmetallen ist ein positiver Pol von Silber vorzüglicher als einer von Platin, weil der ausgeschiedene Schwefel sich mit dem

Silber verbindet und dadurch die Zersetzung des ursprünglichen Schwefelsilbers sichtbar macht; wogegen er im letzten Falle (an einem Platinpol) entweicht und man seiner Abscheidung an dem Pol nicht leicht gewiß wird.

562) Die Wirkungen, welche stattfinden, wenn eine Reihe leitender, zersetzbarer und unzersetzbarer Substanzen, wie z. B. Drähte und Lösungen oder Luft und Lösungen (465. 469) in den elektrischen Bogen gebracht worden, lassen sich am einfachsten durch die von mir aufgestellte Ansicht erklären. In Folge der Reaction der Bestandtheile einer jeden Portion der zersetzbaren Substanz, afficirt, wie sie es sind durch die Dazwischenkunft des elektrischen Stromes (524), schreiten Portionen der näheren und entfernteren Bestandtheile in Richtung des Stromes so weit fort als sie Stoffe entgegengesetzter Art finden, die im Stande sind ihre Uebertragung zu bewirken, und die eine gleiche Einwirkung von ihnen erfahren; und wo sie keine solche Substanz mehr finden, werden sie im freien Zustande abgeschieden, nämlich auf der Oberfläche des Metalls oder der Luft, welche die Ausdehnung der zersetzbaren Substanz in Richtung der Ströme begrenzt.

563) Nachdem ich so meine Theorie über die Art, wie die elektro-chemische Zersetzung zu Stande kommt, entwickelt habe, enthalte ich mich für jetzt der vielen von ihr an die Hand gegebenen allgemeinen Folgerungen, wünschend zunächst nur, sie der öffentlichen Prüfung zu unterwerfen.