

## II. Aufsätze und Abhandlungen.

### 1. Ueber den gegenwärtigen Zustand der Electrochemie.

Ein Vortrag, gehalten vor dem Verein am 13. December 1847.

Von Dr. Otto Seyffer.

Es sind nunmehr kaum 70 Jahre, dass mit Hülfe der Reibungselectricität der erste Tropfen Wasser zersetzt worden ist und noch nicht 50 Jahre, dass nach Entdeckung des Galvanismus oder der galvanischen Electricität mittelst der Volta'schen Säule eine so grosse Umwälzung in einigen Theilen der Chemie hervorgerufen wurde. Und welches Gebäude ist seitdem aufgebaut worden! damals die kaum bemerkbare Zersetzung eines Wassertropfens und jetzt neben der Vertausendfältigung seltener plastischer Kunstwerke, die Ausbeutung von Metallen im Grossen auf galvanischem Wege. Gewiss eine tiefe Kluft zwischen beidem, ein kleiner Anfang, ein unsicherer Haltpunkt auf den der Fleiss des Menschen in so kurzer Zeit so Grosses gethürmt hat.

Es war also die Zersetzung des Wassers, welche die beiden Engländer Nicholson und Carlisle mittelst der kaum erfundenen Volta'schen Säule im Jahr 1800 bemerkten, und welche zu allem Uebrigen den Grund gelegt hat. Obgleich Lavoisier und mit ihm die meisten Chemiker seiner Schule das Wasser als einen zusammengesetzten Körper betrachteten, bestehend aus Oxygen und Hydrogen und für diese Ansicht viele thatsächlichen Beweise über die Zersetzung und Wiedermisammensetzung des Wassers vorlagen, so gab es doch viele Chemiker zu Ende des vorigen Jahrhunderts, welche es noch für einen Elementarstoff ansahen, als welchen es schon von den ältesten Naturforschern

in Verbindung mit Luft und Erde erkannt worden war. Diese alte eingewurzelte Ansicht umzustossen fruchteten weder die Polemik derjenigen Naturforschern, welche die Zersetzung und Zusammensetzung aus theoretischen Gründen bereits erkannt hatten, noch die thatsächlichen Beweise, denn nur wenigen war es vergönnt gewesen, die Zersetzung mit eigenen Augen zu sehen und die Aussagen dieser wurden als unrichtig in Zweifel gezogen. Es bedurfte eines beweisenden Mittels, wodurch sich jeder diese Zersetzung augenscheinlich machen konnte und dieses wurde in der Volta'schen Säule gefunden. Die beiden oben genannten Engländer sprachen mit dem ihrer Nation eigenen umfassenden, praktischen Blick die Ansicht unumwunden aus, dass das Wasser mittelst der Electricität der Säule in seine beiden Grundbestandtheile, Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt werde. In Frankreich wurde diese Thatsache allgemein angenommen und nur in Deutschland erhoben sich noch die Stimmen einiger grübelnden Gelehrten dagegen, bald mussten aber auch diese verstummen, die erste Entdeckung im Gebiete der Chemie mittelst der Volta'schen Säule war anerkannt und man sah ein, was für ein bedeutendes Hülfsmittel man in diesem Instrumente für die Chemie gefunden habe, und welche unberechenbare Vortheile man durch dasselbe in der Zukunft erzielen könne.

Da diese erste Zersetzung die Grundlage aller übrigen Entdeckungen bildet, welche mit Hülfe der Säule gemacht wurden, so muss ich dieselbe etwas näher begründen, um später über die übrigen Zersetzungen schneller hinweggehen zu können. Bekanntlich äussert sich die Electricität, welche in der Volta'schen Säule, sei es durch Contact oder chemische Wirkung hervorgebracht wird, in ihren beiden Gegensätzen, der  $+$  und  $-$  Electricität, an den beiden Enden derselben, welchen deshalb der Name  $+$  und  $-$  Pol beigelegt wurde. Bringt man nun mittelst zweier Drähte eine Verbindung zwischen diesen beiden Polen zu Stande und schliesst diese Verbindung durch Wasser, so tritt sogleich eine Gasentbindung in demselben ein und zwar sammelt sich, wenn hiezu eine gehörige Vorrichtung gemacht ist, der Sauerstoff am  $+$ , der Wasserstoff am  $-$  Pole. Werden hiebei Drähte von Metallen verwendet, welche grosse

Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, so gehen sie sogleich eine Verbindung mit demselben ein, während man bei Anwendung von Platin, die beiden Gasarten ziemlich rein erhält.

Diese Thatsache wurde von nun an nicht mehr angefochten und hat sich bis zum heutigen Tage insoweit gestaltet, dass man durch die Gesetze Faraday's über die sogenannte bestimmte electrolytische Action nunmehr im Stande ist die Quantität der durch einen Leiter strömenden Electricität durch die Wasserzersetzung zu messen. Dieses Gesetz des berühmten Reformators der gesamten Electricitätslehre kann man in folgende Worte zusammenfassen: Die Quantität der zersetzten Theile eines Electrolyten (Electrolyt heisst nach Faraday diejenige Flüssigkeit, welche zersetzt wird), ist der Menge der durch denselben geleiteten Electricität proportional. Das nächste Ergebniss dieses Gesetzes ist das Voltaelectrometer, bestehend aus graduirten Gasentbindungsröhren, die durch Wasser und Electroden (diejenigen Drähte, an welchen die Zersetzung zu Stande kommt), von Platin mit einem galvanischen Apparate in Verbindung stehen, und wobei man nach dem Stand des Wassers oder der Menge des entwickelten Gases mit Sicherheit auf die Menge der Electricität schliessen kann, welche die Zersetzung hervorgerufen hat. Dass dieses Gesetz und mit ihm das Messinstrument seine Richtigkeit habe und also untrüglich angewandt werden könne, wurde durch die vergleichenden Versuche Jacobi's dargethan, welche dieser ausgezeichnete und in seinen Unternehmungen so glückliche Naturforscher zwischen dem anderen Messinstrument der Volta'schen Electricität, dem Galvanometer oder der Magnetnadel mit Multiplicator, welches auf die magnetischen Wirkungen des Volta'schen Stromes basirt ist, angestellt und wobei er gefunden hat, dass in einem galvanischen Strome, in den beide Instrumente eingeschaltet waren, sie in allen Theilen die gleichen Resultate gewährten.

Aber nicht allein diese, für diesen Theil der Physik höchst wichtigen Ergebnisse wurden durch die Wasserzersetzung erreicht, gehe ich mit Hinweglassung einzelner unbedeutender Thatsachen auf das für die Chemie so wichtige Schönbein'sche Ozon über. Dieser noch bis zum heutigen Tage in verschiedenen Beziehun-

gen problematische Körper, dessen Existenz für den ohne allen Zweifel sein muss, welcher ihn gehörig beobachtet hat, ist zunächst aus den neueren Versuchen über die Electrolyse (Electrolyse ist nach Faraday so viel wie electrochemische Zersetzung) des Wassers entsprungen. Bei Gewittern und bei Versuchen mit der Electrisirmaschine wurde er im vorigen Jahrhundert schon durch seinen Geruch wahrgenommen, blieb aber ganz unbeachtet, bis Schönbein, dem die Electrochemie so viele neue Entdeckungen zu verdanken hat, die Erscheinung näher und von einer ganz neuen Seite auffasste, so dass er jetzt so weit gekommen ist, den Stoff zwar nicht als sichtbaren Körper, so doch als riechendes Princip auch ohne Hülfe der Electricität darzustellen.

Ich erlaube mir die Geschichte des Ozons etwas näher zu beleuchten, da man den berühmten Baseler Naturforscher in dieser Sache allzusehr verkannt hat. Schon im vorigen Jahrhundert haben mehrere Franzosen und Deutsche diesen bei electricischen Erscheinungen stets auftretenden Geruch als das Produkt einer durch die Electricität bewirkten Zersetzung betrachtet, durch welches die Geruchsnerven afficirt werden; am Volta'schen Apparate war diese Wahrnehmung vor Schönbein nicht gemacht worden. Als er nun im Jahr 1840 in den Verhandlungen der königlichen Bayrischen Akademie der Wissenschaften über die von ihm bei der Electrolyse des Wassers wahrgenommenen Gerucherscheinungen berichtete und dieselben einem eigenthümlichen, dem Jod, Brom oder Chlor ähnlichen Körper zuschrieb und diesem den Namen Ozon gab, weil er sich zuerst durch seinen Geruch geoffenbart hatte, so war es vielleicht diese etwas kühn scheinende Hypothese, welche ihm so viele Gegner zuführte; betrachtete man aber seine Untersuchungen genauer, namentlich die Umstände, unter welchen der Geruch hervorgebracht und nicht hervorgebracht wurde, sein electricisches Verhalten mit Platin und Gold, seine Verbindungen mit verschiedenen Körpern und die hiedurch erfolgte Zerstörung des Geruches, seine Aufbewahrung und Anderes, so schien die Hypothese nicht mehr so kühn als Anfangs, ja man musste ihr sogar Beifall zollen. Die Einwendungen de la Rive's, der Geruch möchte von feinzertheilten, von den Leitungsdrähten durch die mechanische Kraft

des galvanischen Stromes losgerissenen Oxydtheilchen herrühren, war bald beseitigt, da bei Anwendung verschiedener Metalle zu Leitungsdrähten, derselbe Geruch zum Vorschein kam.

Unermüdet suchte Schönbein die Sache weiter zu erforschen, bis er dahin gekommen war, die fragliche Substanz auf chemischem Wege darzustellen und er brachte es soweit, dass er seine Aehnlichkeit mit Chlor, besonders durch die Zerstörung von Pflanzenfarben auf's evidenteste nachwies. Ebenso fand er, dass Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas, schweflige Säure, die unedlen Metalle und auch Phosphor das Ozon sogleich zerstören. Nächst diesem bemerkte er, dass zur Erzeugung des Ozons stets Stickstoff nöthig sei und ging deshalb in seiner Hypothese so weit, das Stickgas, wie man es schon längst geahnt hatte, als zusammengesetzt zu erklären. Dasselbe würde nach dieser Ansicht Ozonwasserstoff sein. In der That wurde diese Hypothese wahrscheinlich durch die Aehnlichkeit desselben mit dem Chlorwasserstoff. Er wies nach, dass es keine Phosphorverbindung sein könne, wie viele glaubten, und stellte sogar die Verhältnisse fest, in denen sich das Ozon mit Wasserstoff und Sauerstoff verbinde, wenn man den Stickstoff als Ozonwasserstoff betrachte. Wegen dieser neuen Kühnheit fiel Alles über ihn her, der Eine hielt das Ozon für salpetrige Säure, der Andere für eine neue, noch unbekannte Verbindung des Stickstoffes mit Sauerstoff u. dergl. mehr. Herr von Kramer bewies aber auf der Versammlung der Italienischen Gelehrten in Mailand, dass ersteres nicht sein könne und Schönbein unterliess nicht, immer neue Beweise für seine Ansicht zu sammeln, verwahrte sich aber gegenüber seiner Gegner ausdrücklich dahin, dass er seine Betrachtungsweise des fraglichen Körpers für nichts anderes angesehen wissen wolle, als für das, was sie wirklich sei, eine Hypothese, die er in der Absicht aufgestellt habe, Zusammenhang in die von ihm über das Ozon ermittelten Thatsachen zu bringen.

Viel weiter waren die Kenntnisse über den merkwürdigen Stoff bis zum vorigen Jahre nicht gelangt, Gegner hatte Schönbein aber immer noch viele, namentlich stillschweigende, die ihre Ansicht nur durch ein vornehmes Achselzucken kund gaben.

Hiezu kommt nun, dass Marignac Ozon unter Umständen erhalten haben will, wo durchaus alle atmosphärische Luft und somit aller Stickstoff ausgeschlossen war. Schönbein sammelte indess immer neue Thatsachen und die Früchte derselben sind seine vielen Aufsätze, wovon ich besonders denjenigen „über die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft,“ den „das Ozon verglichen mit dem Chlor“ und den „über die Einwirkung des Ozons auf organische Substanzen“ hervorheben will. Einige hielten es selbst für eine isomere Modification des Sauerstoffs; die Ansicht, dass es eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, also ein höheres Wasserstoffoxyd sei, fand aber immer mehr Anklang und selbst Schönbein stimmte unter gewissen Bedingungen derselben bei. Somit wären die Untersuchungen über den fraglichen Körper geschlossen, die Thätigkeit Schönbein's aber und sein Scharfsinn, mit dem er die mannigfaltigsten Versuche erdachte um die verschiedensten Verhältnisse des Ozons zu ermitteln, bringt von Jahr zu Jahr neue Umstände zur Sprache, welche bei der Bildung und Wirkung dieses Körpers vorkommen, so dass er sich durch seine grossen Bemühungen die Sache aufzuklären, den Dank aller Physiker und Chemiker erworben hat.

Es musste auf keine Weise auffallen, dass gleich anfangs der Entdeckung der Volta'schen Säule aufgefunden wurde, dass dem Wasser analog alle Mischungen desselben mit Säuren, ja die wässrigen Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren selbst auf eine ähnliche Weise zersetzt werden. Die Resultate, welche hieraus erzielt wurden, sind aber so unbedeutend, dass ich sie nicht näher zu erwähnen brauche, ich verlasse daher die Wasserzerersetzung mit ihrem Gefolge und gehe auf die Zersetzungsversuche der Salzlösungen der Alkalien über, welche zunächst zu Davy's grosser Entdeckung der Metalle der Alkalien Veranlassung gaben. Berzelius und Hisinger fanden im Jahr 1805, dass, was Manche schon in einzelnen Versuchen dargethan hatten, alle Salze, durch deren Auflösungen in Wasser die Säule sich entlade, zerlegt werden und stellten, durch ihre Versuche dazu ermächtigt, das Gesetz auf, dass durch die Entladung der electrischen Säule die Bestandtheile einer Flüssigkeit abgeschieden werden, indem sich einige an der —, andere an der + Polar-

spitze ansammeln. Die Bestandtheile, welche sich um denselben Pol sammeln, haben eine gewisse Uebereinstimmung; zu dem — Pol ziehen sich alle brennbaren Körper, alle Alkalien und Erden, nach dem + der Sauerstoff, die Säuren und die oxydirten Körper. Ihnen folgte Davy mit ähnlichen Untersuchungen bei seiner Baker'schen Vorlesung, die er am 20. November 1806 in London hielt und wobei er alle von ihnen aufgefundenen Thatsachen bestätigte und die Wissenschaft mit neuen bereicherte.

Dies war der grosse Schritt und die Bahn, welche Davy'n ein Jahr später zur Entdeckung der Metalle der Alkalien führte, eine der grössten Entdeckungen, welche im Gebiete der Chemie je erzielt wurde, und welche all die Bestrebungen realisirte, welche seit mehr als hundert Jahren gemacht worden waren, um die Grundstoffe der Alkalien und Erden aufzusuchen, seitdem zuerst Lemery und dann Stahl und seine Schule ihr Zusammengesetztsein ausgesprochen hatten. Davy entdeckte diese Metalle dadurch, dass er nicht, wie seine Vorgänger, wässrige Lösungen der Wirkung der Säule aussetzte, sondern die Alkalien in geschmolzenen oder festen Massen hiezu verwendete, also die im ersten Falle allein auftretende Wasserzersetzung umging und seinen früheren Forschungen analog schloss, dass, wie sich bei der Zersetzung des Wassers die beiden Grundstoffe desselben an den bestimmten Polen ansammeln, sich auch, wenn die Alkalien zusammengesetzte Körper seien, ihre Bestandtheile an den bestimmten Polen ausscheiden müssen. Durch diesen Schluss kam er sogleich zu einem Resultate und entdeckte die Metalle des Natrons und des Kalis, bald auch neben Berzelius, mittelst Amalgamation, die Metalle des Baryts, Strontians, des Kalks und der Magnesia und bahnte hiedurch den Weg zur rein chemischen Darstellung dieser Metalle durch Gay-Lussac mittelst des Feuers, wie sie in neuerer Zeit durch Berzelius auch in der Kieselerde und Zirkonerde und durch Wöhler in der Alaun-, Beryll- und Yttererde aus Oersted's wasserfreien Chlorverbindungen nachgewiesen wurden.

Die Entdeckung Seebeck's, dass sich Ammoniak ebenso zu einem Amalgam wie die Alkalien und Erden mit Hülfe der Electricität bilden lassen könne, ist eine der merkwürdigsten

Erscheinungen im Gebiete der Electrochemie, indem zwei sonst nur gasförmig auftretende Stoffe, Stickstoff und Wasserstoff, die Bestandtheile des Ammoniaks, sich wie ein Metall verhalten; eine Erscheinung, welche bis auf den heutigen Tag noch nicht aufgeklärt ist. Vielleicht, dass sie in späterer Zeit die Kenntnisse über den Stickstoff aufzuklären hilft; jedenfalls steht auch diese Bildung mit der Ozonentwicklung in Verbindung, denn ich habe bei Darstellung dieses Amalgams den stärksten Ozongeruch wahrgenommen.

Von der Darstellung der Alkali und Erdenmetalle, welche für die Jetztzeit eine abgeschlossene Thatsache ist, hier bei dieser allgemeinen Schilderung des jetzigen Zustandes der Electrochemie, als zur Kenntniss des Ganzen gehörig, nicht umgangen werden darf, kann ich, da die Versuche von Brande in den pflanzlichen Alkaloiden, z. B. in Morphin, Cinchonin, Chinin u. s. w., auch metallische Basen zu entdecken, zu keinem Resultate geführt haben, zu den weiteren Zersetzungsversuchen übergehen, welche mit Hülfe der Säule angestellt wurden, nämlich zu den Zersetzungen der Metallsalze und ihrer Lösungen, auf denjenigen Theil der Electrochemie, welcher für das praktische Leben bereits den grössten Nutzen gebracht hat. Es sind diese Zersetzungen diejenigen, in welchen sich die Electrochemie heutzutage beinahe ausschliesslich bewegt, weil hiedurch die erspriesslichsten Resultate für Künste und Gewerbe erzielt wurden.

Gleich mit den ersten Versuchen über die Wasserzersetzung und denjenigen der Zersetzung der wässrigen Lösungen der Alkalien, wurden auch solche über die Zersetzung von Metallsalzlösungen angestellt und diese ersten Versuche gaben schon das Resultat, auf das man heutzutage die Galvanoplastik mit ihrem ganzen Gefolge von neuen Entdeckungen aufgebaut hat, eine Entdeckung, zu der man schon damals hätte gelangen können, die aber erst 40 Jahre später zu Stande kam. Schon Nicholson hatte bei seinen ersten Versuchen mit der Säule gefunden, dass, als er die kupfernen Leitungsdrähte in verdünnte Salzsäure gehen liess, um letztere zu zersetzen: der + Draht aufgelöst wurde, während sich am — metallisches Kupfer ansetzte. Es war also bei diesem Vorgange durch die Zersetzung der Säure

an der + Electrode oder dem damals sogenannten Sauerstoffpole irgend eine Kupferverbindung mit Salzsäure, Sauerstoff oder einem der andern Bestandtheile der mit Wasser verdünnten Salzsäure gebildet worden. Diese blieb in der zurückbleibenden Salzsäure gelöst und nehme ich an es sei dieses, was das wahrscheinlichste ist, salzsaures Kupferoxyd gewesen, so wurde im ferneren Verlauf der electricen Action nicht mehr das Wasser der Salzsäure zersetzt, vielmehr die sich bildende wässrige Lösung des salzsauren Kupferoxyds und die Salzsäure mit dem Sauerstoff wurde am + Pole entwickelt, während sich das von diesen befreite und reine metallische Kupfer am — ansetzte. Ich habe dieses Beispiel näher auseinandersetzen zu müssen geglaubt um für die übrigen Entdeckungen in diesem Felde eine Basis zu gewinnen. Kurze Zeit nach Nicholson entdeckte nun Cruikshank die Zersetzung von Metallsalzlösungen, die er der Einwirkung der Säule aussetzte, wo sich also nicht mehr, wie im obigen Beispiele, die Metalllösung ebenfalls durch galvanischen Einfluss erst bilden musste, vielmehr schon gebildet vorhanden war. Er setzte den Drähten der Säule Lösungen von essigsaurem Bleioxyd, von schwefelsaurem Kupferoxyd und von salpetersaurem Silberoxyd aus, wodurch er namentlich bei letzterem den prächtigsten Dianenbaum von metallischem Silber am — Pole erhielt. Diese Versuche wurden tausendfältig an den verschiedensten Metallsalzlösungen wiederholt und bald brachte man mit ihnen durch die Bemühungen des scharfsinnigen Forschers Theodor's von Grotthuss die schon längst bekannten Metallvegetationen und Metallreduktionen, welche ohne äussere galvanische Einflüsse lange vor Entdeckung des Galvanismus zu Stande gebracht worden waren, damit in Verbindung und erhielt dadurch eine weitere Einsicht in die durch das ganze Gebiet der Chemie vorkommenden galvanischen Wirkungen, welche man füglich mit dem Namen mikrogalvanische Wirkungen am besten bezeichnen könnte.

Aus diesen electrochemischen Zersetzungsversuchen ging eine der herrlichsten Entdeckungen hervor, welche zunächst die Aufmerksamkeit der Mineralogen und Geologen auf sich zog, leider aber an vielen derselben unbeachtet vorüberging. Es ist

diess die von dem älteren *Becquerel* durch secundäre galvanische Wirkung bewirkte Erzeugung verschiedener chemischen Verbindungen, welche sonst schwer darzustellen sind und wobei die Substanzen so schön krystallisirt geliefert werden, wie sie in der Natur vorkommen, so dass *Becquerel* auf den Schluss geleitet wurde, sie möchten in der Natur ebenfalls auf electricchem Wege gebildet worden sein. Er stellte auf ähnliche Weise wie man sonst die mikrogalvanischen Metallreductionen erhält, krystallisirte Oxyde von Kupfer, Blei und Zink, Oktaeder von Chlorsilber, Tetraeder von salzsaurem Kupferoxydul, Oktaeder von Schwefelsilber, graue Krystalle von Schwefelkupfer, kubische Krystalle von Schwefelzinn und Schwefeleisen, goldgelbe Krystalle von Jodblei, Oktaeder von Jodkupfer, Tetraeder der salzsauren Salze von Ammoniak, Kalk, Kali, Baryt, Strontian und Magnesia und viele andere her. Er machte hiebei die für die Krystallkunde so merkwürdige Wahrnehmung, dass in vielen Fällen die Krystalle anfangs vollkommen ausgebildet waren, sich aber nach und nach enteckten. Diesen Versuchen folgten seine neuesten Arbeiten vom Jahr 1845 über die Erklärung verschiedener problematischer Erscheinungen im Gebiete der Geologie mittelst der Electrochemie, eine Arbeit, welche *Davy* schon im Jahr 1806 gleichsam vorhergesagt hatte, indem er damals bemerkte, man werde einst in der Geologie auf Erklärungen kommen, welche auf den chemischen Erscheinungen des Galvanismus fussen. Von den vielen Anwendungen der *Volta'schen* Electricität besonders bei Analysen von metallischen Substanzen will ich nicht reden und nur noch die von *Edmund Davy* eingeführte Anwendung der chemischen Erscheinungen derselben in der gerichtlichen Medizin zur Erkenntniss von Arsenikkupfer- oder Bleivergiftungen erwähnen, welche ein ebenso schönes Resultat gewährt, als die vielen andern Methoden auf rein chemischem Weg, indem diese Metalle bis auf die kleinsten Spuren aus den verschiedensten Lösungen geschieden werden.

Ich habe nun eine grosse Anzahl von Entdeckungen angeführt, welche im Zusammenhang zwischen electrochemischer Wirkung und Metalllösungen oder wie man sie schon genannt hat in der electrochemischen Metallurgie gemacht wurden und

gelange nunmehr an das wichtigste Ergebniss derselben, an die Galvanoplastik mit der electrochemischen Vergoldung, Versilberung u. s. w., überhaupt der Ueberziehung eines Körpers mit einem Metall auf nassem Weg.

Bedenkt man bei Verfolgung der Geschichte der Electrochemie wie vielfache Erscheinungen von Erfindung der Säule an bekannt wurden, welche die Grundlage der Galvanoplastik bilden oder die Ueberziehung eines Metalles durch ein anderes in allen Theilen beweisen, so muss man staunen, dass man nicht früher auf den Gedanken gekommen ist, diese Erscheinung weiter zu verfolgen und in der Technik Gebrauch davon zu machen. Betrachtet man alle Metallreduktionen von Brugnatelli und Davy an bis zur neuesten Zeit, ja bedenkt man, dass ersterer sogar wirkliche Vergoldungen auf galvanischem Wege an Silbermünzen schon im Jahr 1802 herstellte, so muss man in der That auf obigen Gedanken kommen. Niemand dachte aber hieran und erst der neuesten Zeit blieb es vorbehalten die Sache zu der ihrigen zu machen; es hat sich aber auch die Technik keiner neuen Erfindung in kurzer Zeit so sehr bemeistert als dieser, denn bereits jetzt, nachdem noch keine 10 Jahre ihrer eigentlichen Entdeckung vorüber sind und sie aus den Händen der Gelehrten in die der Techniker übergegangen ist, wurden die grössten Fabriken für diesen neuen Gewerbszweig in Petersburg, Berlin, London, Paris, Wien und einigen andern Orten errichtet.

Gewöhnlich nennt man den ersten Erfinder der sogenannten constanten Kette, Wach, auch den Erfinder der Galvanoplastik, indem er metallisches Kupfer aus einer Kupfervitriollösung niederschlug. Dieses ist aber ebenso unrichtig als unstatthaft, denn ebenso gut als er, hätten alle diejenigen das Recht die Erfindung für sich zu reklamiren, die sich schon lange vor ihm und auch nachher noch mit den galvanischen Metallreduktionen beschäftigten. Bloss denjenigen kann aber die Wissenschaft als Erfinder einer Sache betrachten, welcher dieselbe ausführlich und nicht in blossen Andeutungen von sich gibt. Dieselbe kann keinem anderen zugeschrieben werden, als Jacobi, der seine neue Entdeckung auf eine so vollkommene Weise aus seinen Händen gab,

wie es selten bei einer neuen Entdeckung der Fall gewesen ist. Im Jahr 1838 machte er die ersten Versuche zu Dorpat und schon 1840 legte er dem Kaiser von Russland die schönsten Proben von Medaillenabdrücken vor, die er auf galvanischem Wege erhalten hatte und der Kaiser, welcher jedes wissenschaftliche und gemeinnützige Bestreben zu unterstützen sucht und grössere wissenschaftliche Unternehmungen, wie es sonst in keinem Staate geschieht, befördert, war über diese glänzenden und nutzbringenden Resultate sehr erfreut und liess dem Entdecker eine Belohnung von 25000 Silberrubel überreichen.

Das ganze von Jacobi entdeckte Verfahren beruht auf den oben näher beschriebenen Metallreduktionen. Man nimmt eine Lösung von Kupfer und lässt in den Fällen, wo man die Modelle und die ganze Vorrichtung überhaupt nicht als Electromotor benützt, wie es besonders bei kleineren Arbeiten geschieht, die Electroden in dieselbe tauchen; an der negativen befestigt man irgend einen Gegenstand, den man abformen oder mit Kupfer überziehen will, der aber stets eine die Electricität gut leitende Fläche besitzen, also metallisch sein muss, was bei nichtmetallischen Körpern, namentlich bei Abgüssen von Stearin, Gyps oder besonderen Mischungen aus Wachs und Gyps, auch durch einen Ueberzug mit Graphit geschehen kann. Die Kupferlösung wird nun zersetzt auf die früher angegebene Weise und das metallische Kupfer schlägt sich auf dem Körper nieder, welcher die — Electrode bildet, so dass, da es in äusserst feinen und kleinen Theilchen ausgeschieden wird, ein getreues Bild desselben erhaben oder vertieft entsteht, je nachdem das Modell beschaffen ist. Dieses Verfahren wurde durch die Bemühungen Böttger's, besonders auch des Herzogs Maximilian von Leuchtenberg vervollkommnet, so dass gegenwärtig nicht nur Abformungen von Münzen, Medaillen, Sigel und Gemmen gemacht, sondern auch grössere plastische Werke, Büsten und ganze Statuen in den Fabriken gefertigt werden, ja es wurde sogar vorgeschlagen, den todten menschlichen Körper mit Kupfer zu überziehen, welche Vortheile aber hiedurch erzielt werden sollen, weiss ich nicht zu ermessen. Dagegen wurden feine Stoffe,

wie Gaze, Moll u. s. w., Insecten und Pflanzen mit Kupfer und andern Metallen überzogen und die letzteren dadurch haltbar gemacht.

Von besonderer Wichtigkeit ist das galvanoplastische Abformen der gravirten Kupferplatten, welches Böttger zuerst im Jahr 1841 an einer Platte von Felsing so meisterhaft zu Stande gebracht hat, dass man die davon abgezogenen Abdrücke von denen der Originalplatte nicht unterscheiden kann. Schade dass diese Erfindung nicht früher gemacht wurde um die herrlichen und seltenen Werke der alten Kupferstecher vertausendfältigen zu können; wer weiss aber, ob diese dem Erfinder der Galvanoplastik nur Dank gezollt hätten? denn die Kupferstecherkunst ist zwar hiedurch, seitdem sie durch die Erfindung der Lithographie in Schlummer gewiegt worden war, wieder etwas gehoben worden, wird aber durch solche leicht zu Stande bringende Vervielfältigung wie die Lithographie sich unter die Gewerbe verlieren und wo die Kunst gewerbsmässig betrieben wird, geht sie bekanntlich ihrem Ruin entgegen.

Ausser der Vervielfältigung der gravirten Kupferplatten gingen aber in kurzer Zeit aus der Galvanoplastik Abformungsmethoden hervor, die sich selbst bis zur Nachahmung von Banknoten und Urkunden erstreckte, wodurch die Galvanoplastik zu einem gefährlichen Zweig der Falschmünzerei und des Betruges zu werden droht, denn in der That ist sie schon, wie Beispiele lehren, zur Falschmünzerei im Grosen verwendet worden; es kamen nämlich im vorigen Jahr und erst neuestens wieder in den Rheingegenden und in Frankreich 20 Francsstücke in Umlauf, die galvanoplastisch von Kupfer gefertigt, wegen des Gewichtes mit Blei oder mit einem andern Metall ausgegossen und galvanisch vergoldet waren. Das haben die, welche sich auf diese Weise mit Falschmünzen abgeben, vor den andern voraus, dass ihre Münze vom Original nicht so leicht unterschieden werden kann. Ob Banknoten und Urkunden ebenso untrüglich hergestellt werden können, will ich dahingestellt sein lassen, übrigens könnte ein denkender und wissenschaftlich gebildeter Gauner ein neues Verfahren aus demjenigen der Galvanographie des Herrn von Kobell sich selbst bilden. Derselbe stellte Zeichnungen und

Gemälde galvanoplastisch dar, um die so gewonnenen Platten nachher zum Abdrücken benützen zu können. Er malt irgend ein Bild mit geeigneter Farbe, deren Bindemittel eine Auflösung von Wachs und Dammaraharz in Terpentinöl ist, auf eine silberplattirte Kupferplatte und zwar so, dass die lichtesten Stellen ganz frei bleiben, die andern nach dem Verhältniss der Dunkelheit eine dickere Lage erhalten, so bekommt er nach und nach ein gewisses Bild, ähnlich wie die Schattirung der Bilder bei der sogenannten orientalischen Malerei erhalten wird, und da die Formen und Zeichnungen desselben nur in den verschieden dicken Schichten bestehen, so drückt sich das Bild in einer Kupferplatte ab, welche auf galvanoplastischem Wege darüber hergestellt wird. Auf dieser Platte erscheint dann das Bild wie eingravirt und man kann es durch Abdrucken vervielfältigen.

Spencer, von Kobell und Schöler in Kopenhagen bildeten ein weiteres Verfahren aus, welches zu diesem das Gegenstück bildet, nämlich die sogenannte Voltaitypie; es besteht darin, dass man eine galvanisch versilberte Kupferplatte mit einem leicht zu schneidenden Wachsgrund überzieht, die Zeichnung hineingravirt, so dass an den gravirten Stellen die Metallplatte blossgelegt wird. Hierauf macht man die ganze Wachsmasse mit Graphit leitend und bringt sie in den galvanoplastischen Apparat um eine Platte darüber herzustellen, welche nach ihrer Vollendung ein erhabenes Bild darbietet, das zum Abdrucken geeignet ist; solche Voltaitypen eignen sich zu Bildern, welche in den Text gedruckt werden sollen und können wegen ihrer leichten Herstellung und geringen Abnützung die Holzschnitte ersetzen.

Eine weitere Anwendung der Galvanoplastik ist das Nachbilden von Kupferplatten auf Daguerre'sche Lichtbilder. Beinahe zu gleicher Zeit gelangte man zu diesen beiden merkwürdigen Erfindungen, welche in der Geschichte der Kunst und der Gewerbe so grosses Aufsehen erregten und in späterer Zeit noch eine weit grössere Rolle in denselben spielen werden. Durch die Anwendung zweier Naturkräfte kam man zu dem Verfahren, Abbildungen zu erhalten, die in ihrer Entstehungsweise so sehr verschieden von einander sind, auf der andern Seite

aber wieder so viel Aehnlichkeit mit einander haben, indem beide auf der chemischen Wirkung, die Galvanoplastik auf derjenigen der Electricität, die Daguerreotypie auf derjenigen des Lichtes beruhen und als Repräsentanten der beiden verwandten Zweige der Kunst, der Bildhauerkunst und der Malerei auftraten. Während das eine Verfahren die treuesten Bilder wie mit einem Hauch hinzaubert, ähnlich wie bei einem klaren durchsichtigen Gemälde, erscheint das andere massenhaft, und gibt die plastischen Formen eines jeden Gegenstandes metallisch von sich, wie sie bisher nur durch Abgüsse erhalten werden konnten. Es konnte nicht auffallen, dass man gleich bei Entdeckung der Galvanoplastik die so feinen Lichtbilder durch Niederschlagung eines Metalles auf dieselben nachzubilden suchte, um so eine Kupferplatte zu erhalten, welche das Bild vertieft enthielte und von welcher man dann beliebig viele Abdrücke, wie von jedem Kupferstiche erzielen könnte. Kaum sollte man glauben, dass dieses wegen der ungemein feinen Schichte, welche das Bild auf der Silberplatte bildet, geschehen könne, und doch gelang die Sache nach wenig Versuchen. Der Engländer Grove überzog nämlich das Lichtbild auf der Rückseite und an den Kanten mit Schellack bis auf eine kleine Stelle zur Aufnahme des Leitungsdrahtes; ebenso verfuhr er an einer nach Smee's Methode mit Platinpulver überzogenen Platinplatte. Durch Einfluss des Galvanismus ätzte er sie nun, indem er beide Platten in ein Gemisch von 2 Theilen Salzsäure und 1 Wasser brachte, und zwar so, dass das Lichtbild mit der +, die Platinplatte mit dem — Pole in Verbindung kam. War die Aetzung nach 25 bis 30 Sekunden vollendet, so formte er auf galvanoplastischem Wege eine Kupferplatte darüber ab. Dieses Verfahren gab aber kein sehr günstiges Resultat und erst Berres und Fizeau vervollkommneten dasselbe in soweit, dass es einigermaassen angewandt werden kann; es beruht auf einer ähnlichen Aetzung durch Salpetersäure, salpetrige Säure und Chlorwasserstoffsäure, die auf den schwarzen Stellen Silberchlorür erzeugen, ohne die weissen anzugreifen. Die Einzelheiten desselben sind aber zu umständlich, als dass ich sie hier näher anführen könnte und leider sind die erhaltenen Kupferplatten und hievon abgezogenen Bilder noch

nicht sehr vollkommen. Doch muss man das Ganze erst als einen Anfang betrachten und die Betriebsamkeit unserer Zeit und der Eifer mit dem neue Entdeckungen aufgesucht werden, wird auch dieses Verfahren gewiss noch weiter vervollkommen, so dass wir vielleicht in kurzer Zeit mit Hülfe des Lichtes und der Electricität mit leichter Mühe unser eigenes Antlitz vertausendfältigen können.

Endlich muss ich noch die Methode des Professors Osann in Würzburg erwähnen, wodurch er in Metallplatten auf galvanischem Wege Bilder ätzte. Er nennt dieselbe Galvanokaustik und sie dürfte vielleicht ebenso wichtig werden, als die Galvanoplastik selbst. Das Verfahren beruht auf der schon längst bekannten Wahrnehmung, dass ein von dem — Pole einer Volta'schen Säule ausgehender Strom eine in Kupfervitriol aufgehängene Kupferplatte auflöst und dieses Kupfer zu einer andern überführt welche mit dem + Pole der Säule verbunden ist. Hieraus schloss er, dass wenn die erste Platte an einigen Stellen mit einem Ueberzug bedeckt sei, auf den die Kupfervitriollösung nicht wirke, so werden nicht diese, wohl aber die andern Stellen aufgelöst und es müsse sich so jede beliebige Figur erzeugen lassen. Diesen Ueberzug stellte er durch einen Firniss aus Kienruss, venetianischem Terpentin und Terpentinöl her und die Aetzung gelang ihm vollkommen, besonders auf Zinnplatten, wobei er dann natürlicherweise anstatt der Kupferlösung eine Zinnlösung (Zinnchlorür) anwandte.

Doch alle diese Methoden mit Hülfe der Galvanoplastik Metallplatten herzustellen, welche zum Abdrucken und Vervielfältigung einer Zeichnung bestimmt und meistens erst in ihrer Ausbildung begriffen sind und somit noch keine allgemeine Anwendung finden, müssen vor dem Nutzen zurücktreten, welcher für die Metallgewerbe, namentlich Messerschmide, Waffenschmide, Ciseleure u. s. w., besonders aber Silberarbeiter aus der Galvanoplastik hervorgegangen ist. Ich meine damit die electrochemischen Vergoldungen, Versilberungen, Verplatinirungen u. s. w., welche nunmehr nach so kurzer Zeit zu allgemeiner Anwendung sogar bei dem geringsten Gewerbsmann gekommen sind. Wie ich früher bemerkte vergoldete schon Brugnatelli

gleich nach der Entdeckung der Säule Silbermünzen auf galvanischem Wege; Vergoldungen auf rein chemischem Wege ohne Beihülfe des Feuers waren ebenfalls manche bekannt, aber theilweise wegen der Unvollkommenheit der Vergoldung oder wegen der Kostspieligkeit nicht zur Anwendung gekommen. Durch die Entdeckung der Galvanoplastik lag es natürlicherweise sehr nahe, ebenso wie mit Kupfer Ueberzüge von andern Metallen zu erhalten und bei der Wichtigkeit der Sache für die technischen Gewerbe, der Unbequemlichkeit und Schädlichkeit des bisherigen trockenen Verfahrens mit Quecksilber, bemühten sich Viele, ein geeignetes Verfahren dieser Art zu entdecken. Das Französische Institut hatte schon vorher einen Preis ausgesetzt für die Aufindung einer zweckmässigen Vergoldung ohne Quecksilber und jetzt kam es nur noch darauf an, schickliche Goldlösungen zu bereiten, wodurch so wenig als möglich Verlust dieses kostbaren Metalls erlitten wird, denn die Apparate waren alle schon vorhanden.

Der berühmte Genfer Physiker August de la Rive machte das erste geeignete Verfahren bekannt und erhielt desshalb die Hälfte des ausgesetzten Preises und durch Böttger's und vieler Anderen Bemühungen ist die Sache nun so weit gediehen, dass man in der Gegenwart die schönsten und dauerhaftesten Vergoldungen electrochemisch zu Stande bringt und zwar so wohlfeil, schnell und unschädlich, dass die Feuervergoldung oder trockene Vergoldung weit dahinter zurückbleibt. Das Verfahren hier näher zu beschreiben würde zu nichts führen, nur im Allgemeinen will ich bemerken, dass bereits gegen 100 verschiedene Methoden vorhanden sind. Die schönsten und sichersten Vergoldungen erhielt man gerade auf die Weise, wie man die Kupferplatten bei der Galvanoplastik erhält, Hauptfordernisse sind aber, dass die zu überziehenden Gegenstände, um eine dauerhafte Vergoldung zu erhalten, höchst rein und blank polirt sein müssen, dass man die stattfindende Vergoldung von Zeit zu Zeit unterbricht, d. h. die Gegenstände aus der Kette herausnimmt, abreibt, und dieses mehrmals wiederholt und dass man sich endlich eine gehörige Goldlösung bereite. Dieses ist die Hauptsache des Ganzen und bis zum heutigen Tage sind die

technischen Zeitschriften angefüllt mit sogenannten Recepten zur Bereitung einer geeigneten Lösung und ein Jeder will die beste gefunden haben. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass die Cyanverbindungen des Goldes die zweckmässigsten sind. Die Bereitung derselben anzugeben ist hier nicht am Platze, sehr zweckmässig und einfach scheint mir die von Elsner zu sein; derselbe nahm Eisencyankaliumlösung und löste Knallgold darin auf. Die Legirungen des Goldes mit Kupfer oder Silber, je nach der Farbe der Vergoldung, welche man haben will, bringt man entweder schon in der Goldlösung an, oder lässt man sie nach einer interessanten Methode von Jacobi sich erst bei dem ganzen Verfahren dadurch bilden, dass man die + Electrode je nach der gewünschten Farbe von Kupfer oder Silber wählt, wobei sich dann von diesen Metallen in der Cyangoldkaliumverbindung ein gehöriges Quantum auflöst um die beliebige Farbe hervorzubringen. Hat man nun diese erhalten, so nimmt man diese Electrode wieder heraus und ersetzt sie mit einem Stücke Gold. Auf ähnliche Weise brachte Jacobi die schönsten Bronzemischungen zu Stand und somit hätte man mit Hülfe der Galvanoplastik ein Verfahren entdeckt, wornach die sonst so schwierigen Legirungen auf beliebige Weise auf nassem Wege hergestellt werden können, und man könnte also auch hier die Macht des Feuers umgehen.

Ausser Vergoldungen kommen noch Versilberungen, Verkupferungen, Verplatinirungen, Verbleiungen, Vernickelungen, Verkobaldungen, Verzinkungen und Verzinnungen vor, wovon aber keine ausser der beiden letzteren eine erweiterte Anwendung gefunden hat. Als Lösungen dieser Metalle braucht man meist Chloride. Die galvanische Verzinnung und Verzinkung erlangte in neuester Zeit keine geringe Wichtigkeit. Erstere wurde schon lange, ohne dass man es wusste, bei Fabrikation der Stecknadeln auf galvanischem Wege bewerkstelligt, man schichtete nämlich die fertigen Nadeln mit Zinnplatten und kochte sie in Weinsteinlösung. Die Verzinkung des Eisens wurde zu einem eigenen Industriezweig und man sieht es täglich in den Zeitungsblättern als galvanisirtes Eisen zum Verkauf ausboten. In der That wird hiedurch das Eisen vor Oxydation geschützt und er-

hält ausserdem ein schönes blankes Aeussere. Mit diesem stehen die Protectoren in Verbindung, welche schon vor 25 Jahren Humphry Davy an See- und andern Schiffen, welche mit Kupfer beschlagen oder von Eisen gefertigt sind, zur Verhütung der Oxydation und des Ansetzens von Seethieren und Seepflanzen in Gestalt von kleinen Stücken Zink angebracht hat, welche gewöhnlich als Knöpfe von Nägeln zu  $\frac{1}{100}$  bis  $\frac{1}{500}$  der Kupfer- oder Eisenfläche verwendet werden und bis jetzt einen so grossen Nutzen gestiftet haben, dass sie auf allen Marinen in Anwendung gekommen sind, und Laplace diese Entdeckung Davy's die grösste nannte, welche dieser berühmte Chemiker gemacht habe. Freiherr von Althaus verwendete sie sogar in den Salinen zur Schützung vor Oxydation der eisernen Siedepfannen wo sie sich sehr nutzbar erwiesen haben und Dumas brachte sie bei metallenen Wasserleitungen an um das Verstopfen derselben an Löthstellen, Messinghahnen u. s. w. durch kohlen-sauren Kalk und andere feste Bestandtheile zu verhüten, indem er von Distanz zu Distanz kurze Seitenröhrchen einschloss und diese mit einem Stöpsel von Zink, Kupfer oder einem andern Metalle verschloss, welches mit der Leitung eine geeignete galvanische Kette bildete; in diesen Röhrchen setzen sich dann alle metallische und Kalktheilchen ab, und durch Oeffnen des Stöpsels können sie von Zeit zu Zeit entfernt werden.

Den grössten Nutzen für die Zukunft gewähren aber vielleicht die aus der Galvanoplastik hervorgegangenen Metallausbeutungen und Metallreduktionen auf galvanischem Wege im Grossen, indem durch dieselben das von Jahr zu Jahr theurer werdende Brennmaterial bei allen bisher vorgekommenen metallurgischen Arbeiten dieser Art umgangen werden kann, wenn die jetzt noch in ihrer Kindheit befindlichen Methoden einer Ausbildung entgegengeschritten sein werden, welche sie zur Anwendung im Grossen geeignet macht. Gaultier de Claubry und Dechaud wandten sie zuerst im Grossen zur Ausbeutung des reinen Metalls aus Kupfererzen an, indem sie dasselbe dadurch in Vitriol umwandelten, dass sie das kohlen-saure mit Schwefelsäure, die Schwefelerze durch Rösten behandelten und die Lösungen in ein Gefäss brachten, das durch eine poröse

Wand von einem andern mit verdünnter Eisenvitriollösung getrennt war. In letztere liessen sie eine Eisenplatte tauchen und stellten eine leitende Verbindung mit der Kupfervitriollösung her. Die erzielten Niederschläge sind sehr rein und haben nur den Nachtheil, dass sie leicht ins pulverförmige übergehen.

Mit diesem geht die grosse Anzahl von Entdeckungen zu Ende, welche sich an die ersten Zersetzungen von metallischen Lösungen anreihen, keineswegs aber das grosse Gebiet der Electrochemie und somit komme ich an den vierten Theil meines Aufsatzes, gleichsam ein Gemisch der früheren, nämlich an die electrochemische Zersetzung verschiedener Flüssigkeiten mit den sogenannten electrochemischen Ueberführungen und der grossen Reihe von Wahrnehmungen, welche sich an dieselben anschliessen.

Bei den ersten Wahrnehmungen der durch Hülfe des Galvanismus bewirkten Zersetzungen bemerkte man das Ansammeln bestimmter Stoffe an dem einen oder andern Polardraht, wie ich oben schon vielfach bemerkt habe. Viele konnten sich dieses nur durch eine Art Hindurchführung erklären, Niemand sann aber auf Mittel dieses direct nachzuweisen. Dieses thaten zuerst Berzelius und Hisinger bei ihren oben angeführten Zersetzungsversuchen, indem sie in eine zweiseitenklige Röhre auf die mit dem + Pol verbundene Seite salzsauren Kalk, auf die — Wasser brachten. Es entwickelte sich hiebei am + Pole Chlor, während der Kalk durch das Wasser hindurchgeführt und am — frei wurde. Durch diese und verschiedene andere Wahrnehmungen war zwar die Sache ausser allen Zweifel gesetzt, doch bei weitem nicht so augenscheinlich dargestellt, wie dieses einige Jahre später Davy in seiner schon oben erwähnten Baker'schen Vorlesung vom Jahr 1806 an den verschiedensten Substanzen dadurch nachwies, dass er z. B. drei Gefässe durch Dochte von Asbest mit einander verband, in die zwei äusseren verschiedene flüssige Substanzen, Salzlösungen u. s. w. brachte, während das mittlere Wasser oder eine der beiden in den äusseren Bechern befindliche Lösungen enthielt. Wurde nun die Volta'sche Säule mit den beiden äusseren Bechern in Verbindung gesetzt und trat die immer erfolgende Zersetzung ein, so sah man wie die frei gewordenen Stoffe durch die Asbestdochte hindurch von

einem Becher in den andern geführt wurden, um sich an dem Pole anzusammeln, an welchen sie ihrer electrochemischen Natur nach gehören. Man konnte hiebei den Gang und das Fortschreiten eines Alkalis oder einer Säure durch die mit Curkuma oder Lackmus gefärbten Papiere verfolgen, ja es zeigte sich, dass solche Ueberführungen von Stoffen in der kürzesten Zeit durch chemische Mittel hindurch stattfanden, zu denen sie grosse Anziehung hatten.

Der k. russische Staatsrath von Reuss in Moskau beschäftigte sich damals vielfach mit solchen Versuchen und machte die Wahrnehmung, dass ausser dieser electrochemischen Ueberführung noch Bewegungen der Stoffe ohne dabei stattfindende Zerlegung vorkommen, wie er an folgendem Versuche nachwies; Er nahm ein grosses Stück feuchten Thones und brachte auf eine Entfernung von mehreren Fussen offene Glascylinder in dasselbe, füllte diese mit Wasser an und liess in dieses die Electroden einer starken Volta'schen Batterie gehen. Das Wasser bewegte sich von dem  $+$  electrisirten Cylinder durch die ganze Schichte des Thones zum negativen Cylinder, so dass es dort, allen Gesetzen des Gleichgewichtszustandes und der Bewegung tropfbarflüssiger Körper zuwider, auslief. Diese Sache, welche etwas räthselhaft klang, erhielt erst ihre volle Aufklärung durch die Entdeckung der Exosmose und Endosmose durch Dutrochet, welche zu so schönen und wichtigen Resultaten in der Physiologie geführt hat und die man anfangs allein electrischen Einflüssen zuschrieb, nunmehr aber sehr leicht durch die Gesetze der Capillarität erklärt. Leopold Gmelin in Heidelberg und Andere gingen in neuerer Zeit soweit, eine grosse Anzahl der von Davy bemerkten electrochemischen Ueberführungen capillaren und andern äusseren Einflüssen zuzuschreiben, so dass wirkliche electrochemische Ueberführungen nur selten vorkommen; nichtsdestoweniger gibt es aber eine grosse Anzahl von Fällen, wo sie in der That mit Leichtigkeit nachgewiesen werden können. Zu diesen Erscheinungen gehören ferner noch die electrochemischen Zerlegungen verschiedener organischen Substanzen, wie Fleisch, Pflanzenstängel u. s. w., welche wie die Asbestfäden zwischen Wassergefässen als Verbindungen gebraucht werden. Das Fleisch verwandelt sich hiebei in eine Art Gallerte und die

Bestandtheile der Substanzen sammeln sich, durch die Wassergefäße übergeführt, an den bestimmten Polen an. Die von dem Engländer Crossé bei Darstellung solcher Gallertbildung wahrgenommene Erscheinung von Infusorien, welche vor einigen Jahren die Runde durch alle Zeitungen machte und dem Galvanismus zugeschrieben wurde, steht mit letzterem in gar keinem Zusammenhang, sondern beruht entweder auf Täuschung oder lässt sich aus der gewöhnlichen Entstehungsweise dieser Thiere erklären.

Einer besonderen Erwähnung werth sind die am besten hier anzureihenden sogenannten Nobili'schen Ringe. Mittelst der Electricität brachte man schon im vorigen Jahrhundert auf Metallplatten ringförmige Bildungen hervor, indem man den electrischen Funken darauf überschlagen liess, auch auf Quecksilberflächen hatte man solche durch Einwirkung des Galvanismus erhalten. In einem sehr vagen Zusammenhang stehen diese Bildungen mit denjenigen, welche man jetzt unter dem Namen Nobili'sche Ringe begreift. Im December 1826 theilte Nobili die erste Nachricht mit, dass auf Metallplatten, die mit einer Flüssigkeit in Berührung standen und auf die er eine Volta'sche Säule einwirken liess, so dass ein Polardraht derselben die Platte berührte, der andere aber in beliebige Entfernung von ihr gebracht werden konnte, Figuren gebildet werden, die aus mehreren concentrischen Zonen bestehen, sich auf einen Mittelpunkt beziehen, welcher der Drahtspitze gegenüberliegt und mit den schönsten Regenbogenfarben nach einem bestimmten Gesetze geschmückt sind.

Diese Ringe, welche durch eine electrochemische Zersetzung der Flüssigkeit und einen dadurch erfolgten Absatz der + und — Stoffe derselben in höchst dünnen aber verschieden dicken Schichten gebildet werden, schillern ebenso schön wie die Newton'schen Farbenringe und entwickeln sich einer aus dem andern. Ihre Lebhaftigkeit hängt aber sehr von dem Grad der Politur der Metallplatten ab. Auf Silberplatten als + Electrode stellte er solche durch phosphorsaures und kohlsaures Kali, schwefelsaures Natron, Salmiak, Chlorkalium, Kochsalz, Brechweinstein, Zinkvitriol, Chlorkobald, schwefelsaures, salpetersaures und essigsaures Kupferoxyd, Chlorplatin u. s. w. her.

Auf solchen Platten als — Electroden gaben Ringe: Die Lösungen von Brechweinstein, Kupfersalzen und Chlorplatin. Auf Kupfer- und Messingplatten als + Electrode gaben dieselben Flüssigkeiten Figuren, auf Platin- und Goldplatten: Schwefelsaure Manganoxydullösung, salpetersaures Wismuthoxyd und Bleizucker. Von Figuren gebenden Flüssigkeiten aus dem organischen Reiche sind besonders bemerkenswerth: Petersiliensaft, Mangoldsaft, Serum von Menschenblut, Kuhmilch und Schweinsgalle. Nobili nannte das ganze Verfahren Metallochromie. Alle welche Versuche darüber anstellten, die Ringe namentlich chemisch untersuchten, leiteten diese Bildungen aus den Zersetzungsproducten ab, welche in verschiedenen dicken Schichten die Metallplatten überziehen. Böttger hat das Verfahren in neuester Zeit vervollkommnet und wer Platten gesehen hat, welche nach seiner Angabe gefertigt sind, kann sich über die Farbenpracht nicht genug wundern, sie übertrifft Alles, was man je in dieser Beziehung sehen kann. Die schönsten Farben stellte er auf Platinplatten besonders durch Chlormanganlösung, schwefelsaures Manganoxydalkali, essigsäures, bernsteinsaures und hippursäures Manganoxydul in Wasser dar. Die Ringe wechseln, umgeben von einer goldenen Zone in Purpur, Grün, Goldgelb und Blau, das schönste Farbenspiel, welches man denken kann. Vielleicht, dass auch hievon einst Anwendung in der Technik gemacht wird, da die Ringe sich sehr schön erhalten und nur durch Feuer, starke Säuren oder grosse Feuchtigkeit mit der Zeit trübe werden und zuletzt verschwinden.

Diesen Ringen zunächst stehen die sogenannten electrochemischen Bewegungen. Dieselben wurden zuerst von Professor Gerboin zu Strassburg kurze Zeit nach der Entdeckung der Volta'schen Säule nachgewiesen und von Erman, Herschel, Davy und Anderen näher untersucht, man weiss aber bis auf den heutigen Tag nicht viel mehr über sie, als schon Gerboin bekannt machte, auch werden die verschiedenen Erklärungen, welche man dafür gegeben hat, von Vielen in Zweifel gezogen. Gerboin's Grundversuche sind folgende: Er nahm eine doppel-schenkliche Glasröhre, füllte sie bis auf eine gewisse Höhe mit reinem Quecksilber, goss darüber in beide Schenkel Wasser und

verschloss sie mit Korkstöpseln, durch welche Golddrähte gesteckt waren. Diese Drähte setzte er mit einem Volta'schen Apparate in Verbindung, und sogleich traten in dem Wasser die gewöhnlichen Zersetzungs- und Oxydationserscheinungen ein. In den + Schenkel der Röhre liess er durch Zufall kleine Sägespäne von Fernambukholz fallen, worauf dieselben sogleich zwischen dem Quecksilber und dem Golddrahte einen Tanz begannen, indem sie häufig auf- und abhüpften, sich im Kreise herumdrehten, kurzum die mannigfaltigsten Sprünge machten. Auf der — Seite fand keine dieser Bewegungen statt. Durch Sigellackpulver, Glimmerblättchen, schwarzes Quecksilberoxyd, Eisenvitriol und viele andere kleine Körper brachte er die nämlichen Bewegungen zu Stande und erklärte die ganze Erscheinung einfach aus der electricischen Anziehung und Abstossung.

Erman suchte ihre Erklärung in der durch die Electricität erhöhten Flächenanziehung. Herschel wies die Bewegungen bei den verschiedensten Flüssigkeiten nach, welche er auf Quecksilber brachte, ja sie wurden in letzterem sichtbar ohne dass man kleine Körper darauf anbrachte, das Quecksilber begann bei Annäherung des Drahtes den Tanz und die Umkreisungen selbst. Seine Erklärung, welche im Allgemeinen auch den Anziehungs- und Abstossungserscheinungen der Electricität folgt, hat aber, wie er selbst zugab, viele Schwierigkeiten. Andere wie Schweigger wollten sie mit den electromagnetischen Erscheinungen in Einklang bringen, aber auch hier traten Schwierigkeiten in den Weg, obgleich viele Versuche von Herschel in der That mit diesen zusammenfallen. Erst in neuerer Zeit hat man diesen räthselhaften Bewegungen, welche nicht zu letzteren gehören, eine Stelle unter den electrochemischen Erscheinungen angewiesen, von denen sie auch nach den neuesten Wahrnehmungen nicht mehr getrennt werden dürften. Man brachte sie nämlich mit den Bewegungen der Alkalimetalle in Zusammenhang. Wirft man z. B. Kalium auf eine Quecksilberfläche, so kommt solches bald in so schnelle und abenteuerliche Bewegungen, dass es schwer ist sie zu beschreiben. Diese Bewegungen rühren theilweise von der erfolgenden Amalgamation her, theilweise aber auch von der Wasserzersetzung, denn die

Bewegungen treten in höherem Grade ein, wenn eine dünne Wasserschicht über dem Quecksilber ist, es wird nämlich durch die Oxydation des Kalium Wasserstoffgas oder durch die dabei eintretende Erwärmung Wasserdampf frei. Aehnlich wie bei diesem Vorgang hat nun Runge Bewegungen ohne Volta'schen Apparat, sondern nur bei einfacher galvanischer Wirkung nachgewiesen. Besonders schön zeigen sie sich, wenn man Quecksilber mit Kochsalzlösung überschüttet, Kupfervitriolstückchen darauf wirft und einen Eisen- oder andern Metalldraht hineinsteckt. Die Kupfervitriolstückchen gerathen in eine äusserst rasche Bewegung, welche bis zu ihrer gänzlichen Auflösung fort dauert.

Ich habe nun schon die mannigfachsten Erscheinungen, welche die Electricitätslehre in Verbindung mit der Chemie darbietet, in kurzen Umrissen erwähnt und doch bleiben noch zwei Gegenstände übrig, die für die Theorie der Volta'schen Electricität von nicht geringem Interesse sind, nämlich die electricische Polarisation und die Passivität des Eisens. Es werden hiedurch weder die schönen Abbildungen erzielt, welche die Galvanoplastik darbietet, noch auf Metallplatten die schönsten Regenbogenfarben hingezaubert, noch die phantastischen Tänze kleiner Körper auf dem Quecksilber hervorgerufen, ich muss vielmehr jetzt auf gleichsam ernstere Gegenstände übergehen, die nur rein wissenschaftliches Interesse darbieten.

Beginne ich mit der electricischen Polarisation. Gautherot machte kurze Zeit nach der Entdeckung der Säule die Wahrnehmung, dass zwei mit derselben in Verbindung gestandene Drähte welche zur Wasserzersetzung gedient hatten, auch nach Aufhebung ihrer Verbindung mit der Säule noch electricische Polarität zeigten. In dieser Wahrnehmung ist der Grundsatz der ganzen Lehre der Polarisation enthalten. Man versteht also im Allgemeinen unter elektrischer Polarisation das Zurückbleiben der Electricität in solchen Körpern, welche mit einer Electricitätsquelle bei Zersetzungsversuchen in Verbindung gestanden sind. Der durch seine naturphilosophischen Phantasien allzu verwirrte aber doch ausgezeichnete Forscher, der Professor und Akademiker Ritter in München, der so viele Entdeckungen im Gebiete des Galvanismus anbahnte, wies nach, dass die von Gautherot

bemerkten Erscheinungen an Leitungsdrähten ihre Richtigkeit hätten, dass aber ihre Polarität eine entgegengesetzte von derjenigen sei, welche die Säule zeige, mit der sie in Verbindung gestanden seien, dass also der  $+$  Pol des Drahtes da auftrete, wo er mit dem  $-$  der Säule verbunden sei und umgekehrt. Kurzum die Drähte oder andere Metallstücke bilden einen eigenen Electromotor, den man zur Unterscheidung von der Säule, durch welche er hervorgerufen wird, einen secundären nennen kann. Dieses fasste Ritter näher auf und construirte die sogenannte secundäre oder Ladungssäule, ein Instrument, das aus mehreren auf einander gehäuften homogenen Metallplatten und nassen Pappscheiben dazwischen, besteht, selbst keine oder wenig Electricität hervorbringt, sogleich aber eine starke entgegengesetzte electricische Wirkung zeigt, wenn seine Pole mit einer gewöhnlichen Volta'schen Säule in Verbindung gesetzt werden. Die ganze Erscheinung brachte Ritter mit derjenigen in Zusammenhang, welche bei der Reibungselectricität die Flaschenbatterieen zeigen und wähte, diese Ladungs- oder secundäre Säule könne für den Galvanismus das werden, was eine Flaschenbatterie für die Reibungselectricität.

Der Graf Volta, dieser scharfsinnige Naturforscher, dessen Genie wir neben vielen anderen Entdeckungen allein die Wichtigkeit zu verdanken haben, welche die Electricitätslehre durch die daraus hervorgegangenen grossartigen Entdeckungen erlangt hat, denn vor seiner Entdeckung der Säule herrschten Finsterniss und Dunkel in diesem Gebiete, erkannte durch seinen tiefdringenden Geist auch damals schon den wahren Grund dieser Erscheinungen und sprach unumwunden aus, dass sie allein auf den chemischen Wirkungen der galvanischen Electricität beruhen und die Ansichten über dieselben waren somit von Anfang an getheilt. Erst im Jahr 1816 machte der Professor Stefano Marianini durch eine Vorlesung, welche er im Athenäum zu Venedig hielt, auf die in Vergessenheit gerathene Sache aufmerksam und seitdem hörten die wissenschaftlichen Debatten über dieselbe nicht mehr auf, bis sie in neuester Zeit zum Abschluss gekommen und ihre Ursache in den schon von Volta angedeuteten Umständen erkannt worden ist. Marianini gab der

Ladungssäule eine andere Gestalt, nämlich die des Volta'schen Becherapparates, indem er die Metallplatten je in einen Becher hängen liess, der mit irgend einer Flüssigkeit angefüllt war und je mit der Platte im andern Becher in Verbindung stand. Er fand, dass die einzelnen Platten herausgenommen und abgetrocknet, ihre Polarität längere Zeit beibehielten und dass sie, mit andern Metallen in Verbindung gebracht, ein ganz verschiedenes electrisches Verhalten als gewöhnlich zeigten. De la Rive, welcher den ganzen Zustand „das electrodynamische Vermögen“ nannte, wollte eine Uebereinstimmung dieser Erscheinung mit dem Magnetismus nachweisen und viele andere Physiker und Chemiker gaben verschiedene Erklärungen, die aber die Sache um keinen Schritt weiter brachten.

Becquerel sammelte nun alle bekannt gewordenen Thatsachen, betrachtete sie unter einem Gesichtspunkte und kam auf die alte Volta'sche Erklärung zurück, dass die Polarisation nur dann eintrete, wenn die Electrode in eine Flüssigkeit tauche; sei diese z. B. salzig, so häufe sich am — Ende die Basis, am + die Säure an, und bringe man diese Electrode in eine leitende Flüssigkeit, so verbinden sich beide wieder mit einander, worauf nach electrochemischen Gesetzen ein entgegengesetzter Strom entstehen müsse. Schönbein gerieth mit Becquerel über diese Erklärung in Streit, da er sich diese Anhaftung der Elemente nicht erklären konnte und vermuthete die Polarisationserscheinungen stehen in einem innigen Zusammenhang mit der Passivität des Eisens; nach einiger Zeit verständigte er sich aber mit Becquerel und trat ganz seiner Ansicht bei. So wurde nachgewiesen und ist seitdem allgemein angenommen, dass die Polarisation und Ladung keine eigenthümliche Erscheinung sei, dass vielmehr alle sogenannten secundären Ströme, welche durch die polarisirten Körper entwickelt werden, ihre Quelle in einer gewöhnlichen chemischen Action haben, die entweder in einer Vereinigung von Stoffen oder in der Zersetzung einer chemischen Verbindung bestehe. In neuester Zeit kam diese Erscheinung durch den Streit über den sogenannten Uebergangswiderstand, welchen ich hier nur dem Namen nach erwähne, da er zu den Erörterungen über die Theorie des Galvanis-

mus gehört, dort gestrichen und zu den Polarisationserscheinungen gewiesen wurde, wieder zur Sprache. Ebenso erhielten durch die Entdeckung der Grove'schen Sauerstoff-Wasserstoffkette die Ladungssäulen eine neue Wichtigkeit, indem diese Kette durch Schönbein und Poggendorff als bloße Ladungssäule erkannt wurde. Letzterer erwarb sich durch die Construction einer solchen Säule, die aus platinirten Platinplatten in gesäuertem Wasser besteht und durch eine Art Disjunctor, welchen er Wippe nannte, durch blossen Druck der Finger in einer Minute 200 bis 300 mal von der primären Säule, wodurch sie ihre Eigenschaft als secundäre erhält, getrennt und wieder verbunden werden kann, ein besonderes Verdienst. Diese secundäre Kette gab durch diese immer wieder erneute Polarisation bei Anwendung eines einzelnen Grove'schen Elementes, die stärkste Wasserzersetzung, Erschütterungen und Funken und durch eine gehörige Verbindung des primären mit diesem secundären Strom konnte die Wirkung noch weit stärker gemacht werden; man hätte also nur auf andere Weise das erreicht, was Ritter von der Ladungssäule einst vermuthete. In seinen weiteren Versuchen brachte Poggendorff durch ein neues Instrument, das er Ueberträger nannte, solche successive Polarisationen mit noch weit grösserer Leichtigkeit zu Stande und wies nach, dass man durch gehörige Einrichtungen hydroelectrische Säulen erster, zweiter, dritter, vierter und noch höheren Ordnungen errichten könne, dass also der secundäre Strom einen neuen secundären Strom u. s. f., so weit man die Einrichtung treffe, hervorbringen könne, eine Entdeckung, welche electriche Wirkungen verspricht, die in ihrer Stärke so bedeutend wären, als bisher kaum denkbar war. Für die Wissenschaft hat man in der Gegenwart neben der Kenntniss der Sache selbst und der letzteren Anwendung zu electricen Strömen höherer Ordnungen durch die Polarisationserscheinungen noch das erreicht, dass man bei problematischen Stoffen, wie es z. B. bei dem Ozon vielfach geschehen ist, ihre polarisirende Wirkungen auf Metalle untersucht, um solche mit andern vergleichen und von ihnen unterscheiden zu können.

Was nun endlich die Passivität des Eisens anbelangt, so

will ich mich hiebei kurz fassen. Es ist hier wiederum Schönbein, welcher diese Sache durch seinen unermüdeten Eifer so weit gebracht hat, dass man ihn gleichsam als Entdecker und Begründer dieser für den Chemiker, wie für den Physiker gleich wichtigen und interessanten Lehre nennen kann, obgleich schon im vorigen Jahrhundert darauf Bezug habende Wahrnehmungen bekannt waren. Es wurde nämlich vielfach bemerkt, dass das Eisen in sehr starker Salpetersäure, nicht wie in verdünnter und in andern starken und schwachen Säuren angegriffen, vielmehr in derselben in einen erhöhten glänzend blanken Zustand versetzt wird, der die merkwürdigsten Eigenthümlichkeiten darbietet. Diesen Zustand untersuchte Schönbein in den Jahren 1837 und 1838 genauer und nannte ihn Passivität. Er nahm ihn auch an andern Metallen, z. B. Staniolstreifen, insbesondere aber an Eisen wahr, sowohl wenn dieses in reinem Zustande, als auch wenn es mit Platin oder Bleihyperoxyd überzogen war. Ein solcher präparirter Draht hat die eigenthümliche Eigenschaft, dass er Drähte, welche mit ihm in Verbindung stehen, oder mit ihm eingetaucht werden, ebenfalls in diesen Zustand bringt, während derselbe augenblicklich durch Erhitzung der Säure, durch Erschütterung oder Berührung mit activen Metallen aufhört. Was aber das Wichtigste von Schönbein's ersten Versuchen war, ist die Entdeckung, dass er unter gewissen Umständen mit Hülfe der Volta'schen Säule diesen Zustand an Eisendrähren in Salpetersäure ebenfalls hervorbrachte, während er in andern Fällen nicht eintrat. Ein hiebei stattfindender Wechsel der Passivität ist von besonderem Interesse; es traten nämlich in manchen Fällen Pulsationen ein, indem der Draht einmal activ, das anderemal passiv wurde; diese Zustände erfolgten stossweise, bis der Draht ganz passiv geworden war.

Die neue Erscheinung erregte grosses Aufsehen, namentlich in England, wo Schönbein seine Arbeiten erstmals bekannt machte und Alles bemühte sich, diese Versuche zu wiederholen, sich zur Aufgabe stellend, diese merkwürdigen Erscheinungen zu erklären. Faraday, Leopold Gmelin und viele Andere suchten eine solche Erklärung in der Annahme einer Bildung von Ueberzügen auf diesen Metallen. Mousson z. B.

glaubte, solche Ueberzüge werden von salpetriger Säure gebildet, dieselbe greife das Eisen nicht an und entstehe durch Entziehung eines Theiles Sauerstoff, den die concentrirte Säure abgebe und lege sich als dünne Hülle an das Metall, wodurch dieses unlöslich werde. Bei Eintauchung des Drahtes in die Säure entstehe stets ein electricischer Strom, derselbe verschwinde aber bald; je nachdem er Säure zuführe oder entziehe, befördere oder hindere er die Ansammlung der salpetrigen Säure und hiedurch seien auch die Pulsationen zu erklären. Mit den triftigsten Gründen widerlegte aber Schönbein diese Annahmen und stellte ihnen directe Versuche entgegen, welche von der Unstatthaftigkeit derselben Kunde geben. Indessen wurden viele neue Versuche über die Sache bekannt, namentlich durch die Bemühungen von Andrew's Passivitätserscheinungen an verschiedenen andern Metallen, sowohl durch Salpetersäure, als auch einige andere Flüssigkeiten, und durch Erhitzung der Drähte. Bei allen diesen Erörterungen trifft man auf Schönbein's Namen, als Ordner und Erweiterer der gefundenen Thatsachen, als Widerleger falscher, sich einschleichenden Ansichten. Dabei ist er es auch vor allen Andern, dem man ein Urtheil über diese merkwürdige Erscheinung zutrauen kann, da durch ihn gleichsam die ganze Lehre entstanden ist und alle Versuche durch seine Hände gegangen sind, wie es bei keinem der übrigen Forscher in diesem Gebiete der Fall ist. Durch seine erweiterten Versuche über den Zusammenhang der Electricität und der Passivitätserscheinungen gelangte er nämlich zu dem Resultate, dass letztere auf einem eigenthümlichen electricischen Zustande der Metalldrähte beruhen, gleichsam auf einer Beharrung des electricischen Stromes, und in der That sprechen die neuesten Erscheinungen für diese Annahme, welche weiter auseinander zu setzen hier nicht am Platze wäre. Doch Schwierigkeiten treten auch hiebei in den Weg; Schönbein's Unermüdlichkeit in Erforschung seiner einmal unternommenen Arbeiten wird aber auch hierin weiteres Licht verbreiten und am Ende dürfte hiedurch auf das Wesen des electricischen Stromes, von dem man in der Gegenwart noch so wenig als nichts weisst, einige Strahlen dieses Lichtes fallen.

So hätte ich endlich ein buntes Gemälde vorübergeführt,

ein wahres Knäuel von Erscheinungen, die aus einem einzigen Punkte hervorgegangen sind, aus dem sie sich wie der einzelne Faden abwickeln lassen. Ich erlaube mir in einer kurzen Uebersicht das Ganze noch einmal zu beleuchten, um an den Schlussstein desselben, an die electrochemischen Theorieen gelangen zu können. Um einige Ordnung in dasselbe zu bringen, habe ich alle Erscheinungen, welche die Electrochemie darbietet, in vier Hauptgruppen getheilt: 1) die Zersetzung des Wassers; 2) die Zersetzung der Alkalien und Erden; 3) die Zersetzung der Metallsalze und 4) die Zersetzung verschiedener, mit einander in Berührung stehenden Flüssigkeiten. Alle diese Hauptgruppen führen ein grosses Gefolge mit sich und die Zersetzung des Wassers steht gleichsam als Begründer dieses Staates an der Spitze, sie bildet den Centralpunkt, aus dem alle übrigen Erscheinungen, wie die Strahlen aus der Sonne hervorgehen. An die Zersetzung des Wassers reiht sich zunächst die Bildung des Ozons an, des merkwürdigen Körpers, der sich nur durch seinen Geruch offenbart; an die Zersetzungen der wässrigen Lösungen von Alkalisalzen, die Entdeckung der wunderbaren metallischen Basen derselben, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, unter Feuerentwicklung in einem phantastischen Tanze vergehen; an die Zersetzung der Metallsalzlösungen die Gestaltungen der Galvanoplastik, welche es möglich machen, alle vertieften und erhabenen Gegenstände zu vertausendfältigen, nebst den vielen Nachbildungsmethoden, welche hieraus hervorgingen, die selbst die nicht minder wunderbaren Daguerre'schen Lichtbilder in die Möglichkeit einer Vermehrung einschliessen, und die electriche Vergoldung, welche es möglich macht, alle Gegenstände auf eine leichte Art mit Gold zu überziehen und die Schädlichkeit der Quecksilberdämpfe, welche bei der unbequemen und lästigen Feuervergoldung vorkommen, übergeht. Endlich die Zersetzung verschiedener einander berührenden Flüssigkeiten, an die ich die merkwürdigen chemischen Ueberführungen, die tanzenden Bewegungen auf Quecksilber und Wasser, die zauberhaften Nobili'schen Ringe und endlich die ernsten nur für die Wissenschaft erspriesslichen Erscheinungen der Polarisation und Passivität angereicht habe. Von

allem diesem wusste man vor 50 Jahren noch nichts, es ist dieses ein neuer Beweis, wie Grosses der menschliche Geist durch vereinte Beihülfe, Zusammenhalten und freundliches Entgegenkommen der verschiedenen Nationen in kurzer Zeit zu Stande bringen kann. Die alten Entdeckungen und Erfindungen stehen aber bei einer solchen Betrachtung noch weit erhabener und ehrwürdiger da, wenn man bedenkt, mit welchen Schwierigkeiten aller Art früher solche Arbeiten verknüpft waren und die jetzigen Hülfsmittel betrachtet, wovon ich nur den literarischen Verkehr und die persönlichen Communicationen anführen will, welche vom höchsten Norden bis zum Süden ins Leben getreten sind. Unter solchen Umständen hat es die jetzige Zeit leicht, grosse Entdeckungen anzubahnen und zu vollenden.

Dass es nun an Theorien nicht gefehlt habe, welche einzelne oder mehrere dieser Erscheinungen umfassen, wird jedermann natürlich finden. Der Nutzen dieser Theorien, aus denen nach und nach die sogenannten electrochemischen Theorien entstanden sind, ist aber sehr problematisch, da die Electrochemie überhaupt noch so in der Ausbildung begriffen ist, dass nur einzelne Sätze mit Sicherheit begründet werden können. Unter allen Umständen mussten aber die electrischen Zersetzungserscheinungen von Anfang an die Aufmerksamkeit der ausgezeichnetsten Chemiker auf sich ziehen und Davy und Berzelius brachten schon zu Anfang dieses Jahrhunderts ihre chemischen Systeme mit den electrochemischen Erscheinungen in Einklang. Es gestaltete sich nämlich nach und nach die Ansicht, dass die electrischen Erscheinungen die Grundlage der chemischen seien und jede chemische Verbindung eine blosser Folge der Anziehung der entgegengesetzten, in den sich verbindenden Körpern durch Berührung erzeugten Electricitäten sei, worauf man sämtliche Elementarstoffe in die electropositiven und electronegativen einzutheilen versuchte. In der That musste sich eine solche Ansicht von selbst ergeben, wenn man bedenkt, dass es mit Ausnahme des Titanoxydes, Ceriumoxydes, Tantaloxides, der Yttererde, Kieselerde und Thonerde, keinen sonst auf chemische Weise zerlegbaren und sich also als zusammengesetzt beweisenden Körper gibt, den es nicht gelungen wäre durch Hülfe der

Volta'schen Säule zu zersetzen und seine Bestandtheile wenigstens vorübergehend isolirt darzustellen, und dass sich sämtliche Elementarstoffe in ihrem electrochemischen Verhalten, ähnlich wie in ihrem electrischen in zwei grosse Gruppen theilen, nämlich in solche, welche aus ihren Verbindungen an dem  $+$  und in solche, welche an dem  $-$  Pole der Säule ausgeschieden werden.

Davy war der erste, welcher eine Identität der chemischen Verwandtschaft mit der Electricität nachzuweisen suchte. Nach ihm werden der Wasserstoff, die alkalischen Substanzen, die Metalle und gewisse Metalloxyde von der negativ electrisirten Metallfläche angezogen und von der  $+$  zurückgestossen, dagegen der Sauerstoff und die Säuren von der  $+$  angezogen und von der  $-$  zurückgestossen und diese anziehenden und abstossenden Kräfte seien energisch genug um die gewöhnlichen Wirkungen der Wahlverwandtschaft zu zerstören und zu hemmen. Diese Kräfte wirken von Theil zu Theil derselben Art, so dass diese Theile in der Flüssigkeit eine Leitung bilden, woraus eine Ortsveränderung entstehe. Nimmt man nach dieser Ansicht z. B. zwei Körper an, von denen die Theilchen des einen mit denen des andern sich in einem entgegengesetzten electrischen Zustande befinden, und setzt man, diese Zustände wären so kräftig, dass die verschiedenartigen Theilchen sich mit einer Kraft anzögen, welche ihre Aggregationskräfte an Stärke übertrifft, so muss eine Verbindung entstehen, die mehr oder minder innig ist, je nachdem die Kräfte in ein mehr oder minder vollkommenes Gleichgewicht treten und die Veränderung ihrer Eigenschaften wird diesem entsprechen. Dieses ist der einfachste Fall der chemischen Vereinigung; ähnlich gab sie Davy für die verwickeltsten Fälle und erklärte daraus alle zusammengesetzten chemischen Verbindungen mit Leichtigkeit. Dabei muss man noch bedenken, dass wenn Körper, welche man durch künstliche Mittel zu hohen Graden entgegengesetzter Electricität gebracht hat, und die hierauf ihr Gleichgewicht wechselseitig wieder herstellen, Licht und Wärme die gewöhnlichen Folgen dieser Wiederherstellung sind. Wärme und Licht sind aber auch das Resultat aller intensiven chemischen Wirkungen, und in Volta'schen Batterieen, wo grosse Quantitäten Electricität von langsamer

Intensität wirken, entsteht Hitze ohne Licht, ähnlich wie in schwachen chemischen Verbindungen.

Bei diesen auffallend übereinstimmenden Thatsachen konnte es nicht auffallen, dass Berzelius bei der Organisation, die er in dem ganzen Gebiete der Chemie vornahm, aus Veranlassung seiner Bearbeitung der schwedischen Pharmacopoe diesen Ansichten im Allgemeinen beitrug und sie später in seinem Lehrbuche noch weiter ausbildete. Theodor v. Grotthuss erklärte die electrochemische Zersetzung auf eine so ausgezeichnete Weise, dass diese Erklärung in neuerer Zeit mit wenigen Modificationen zu allgemeiner Annahme kam. Als Beispiel will ich seine Wasserzersetzungstheorie kurz auseinandersetzen: Zwischen den Elementen des Wassers findet eine ähnliche Polarität statt, wie zwischen beiden Metallen einer Kette, durch welche die Wasserzersetzung vermittelt wird. Nimmt man an, dass in dem Augenblick des besonderen Auftretens von Wasserstoff und Sauerstoff in diesen beiden eine Theilung ihrer natürlichen Electricität vor sich gehe, so dass ersterer  $+$ , letzterer  $-$  würde, so folgt, dass das Metall, aus welchem unaufhörlich  $-$  Electricität ausströmt, Wasserstoff anziehen und Sauerstoff abstossen muss, während es beim andern umgekehrt der Fall ist. Betrachtet man nun eine bestimmte Menge Wasser, zusammengesetzt aus Sauerstoff, der durch das  $-$  Zeichen und Wasserstoff, der durch das  $+$  bezeichnet werden mag, so wird in dem Augenblick, wo durch Schliessung der Kette der electriche Strom in dieses Wasser geleitet wird, dieselbe Electricität zwischen den Elementartheilen des Wassers erregt, so dass diese gleichsam das Complement des galvanischen Bogens zu bilden scheinen. Zugleich haben alle Theilchen Sauerstoff, welche in dem Wege des electriche Stromes liegen, eine Neigung nach dem  $+$  Pole sich zu begeben, während alle Theilchen Wasserstoff, die auf demselben Wege liegen, nach dem  $-$  Pol zu gelangen streben. Hiedurch entsteht eine Folge von Zersetzungen und Wiedervereinigungen, welche so lange stattfindet, bis dasselbe vollständig zerlegt worden ist. Jede Zersetzung, welche man also mit dem Namen chemische belege, sei daher nur eine Störung des natürlichen, immer fortwährenden Molekular-Galvanismus oder eine

Ausgleichung des unendlichen kreisförmigen Molekularaustausches zu einem endlichen, linienförmigen.

Diese Theorieen habe ich so umständlich angeführt, als es bei dieser Darstellung von Interesse ist; sie sind für die Entwicklung des ganzen Gebietes der Volta'schen Electricität in neuester Zeit von ganz besonderem Einflusse. Es haben sich nämlich diese Theorieen, welche anfangs neben ihrer Allgemeinheit für alle chemischen Erscheinungen nur für die electrochemische Zersetzung geltend sollten, zu einer Theorie der galvanischen Erscheinungen selbst, besonders durch die Bemühungen de la Rive's, Faraday's, Leopold Gmelin's und Schönbein's emporgeschwungen und drohten die Theorie Volta's, welche auf den Contact begründet ist und ihre Ausbildung insbesondere den Bemühungen des Conferenzzrathes Pfaff in Kiel, ihre mathematische Begründung denen von Ohm und Fechner verdankt, umzustossen, so dass seit 15 Jahren zwischen den bedeutendsten Physikern und Chemikern ein Streit über die Oberherrschaft der einen Ansicht über die andere geführt wird, der bis zum heutigen Tage noch fortdauert und so lange nicht beendet sein dürfte, als die Wortführer desselben scheuen, sich gegenseitig einige kleine Zugeständnisse zu machen, auf denen die Differenzen noch basirt sind.

Die electrochemische Theorie selbst als Grundlage aller chemischen Erscheinungen und als ein integrierender Theil der neuen atomistischen Lehre, aber im Gegensatz stehend zu den Hypothesen einer allgemeinen Anziehungskraft nach Berthollet und zu der von den meisten Chemikern angenommenen Affinitätslehre, erhielt, wie ich oben bemerkt habe, durch Berzelius ihre eigentliche Ausbildung; Anhänger derselben sind ausser Davy und von Grotthuss, Dumas, Ampère, Ferré, Schweigger und Fechner. Die Anhänger der chemischen Theorie des Galvanismus können, um sich consequent zu sein und nicht in allzugrosse Schwierigkeiten zu verfallen, natürlicherweise diesen Theorieen nicht huldigen, weil sie sonst die Affinität, welche die Basis ihrer Theorie ausmacht, umgehen müssten, und so bliebe mir noch übrig um den Stand, welchen diese Lehre in der Gegenwart einnimmt, klar zu machen, die Grund-

züge derselben kurz anzugeben. Nach de la Rive sind chemische Verwandtschaft und Electricität verschieden von einander, bei jeder Verbindung zweier Atome kommt aber ein electrischer Strom zum Vorschein, dessen Intensität von der Stärke der Verwandtschaft abhängt, ebenso geschieht es bei einer Trennung im entgegengesetzten Sinn. Diese Vereinigung der chemischen Verwandtschaft und der Electricität scheint, nach ihm zu beweisen, dass beide nur verschiedene Formen einer und derselben Kraft seien, die höchst wahrscheinlich darin bestehe, dass sie den Aether in gewisse Schwingungen versetzen. Nach Becquerel ist die Wärme ein Resultat der  $+$  und  $-$  Electricität, dieselbe trennt sich bei ihrer Strömung, wenn sie Widerstand findet, in  $+$  und  $-$  Electricität. Die chemische Affinität steht in genauestem Zusammenhang mit den electrischen Kräften, die letzteren sind aber in keiner Beziehung die ursprüngliche Wirkung des chemischen Processes, setzen vielmehr die von ihnen unabhängigen Affinitäten voraus. Eine ähnliche Theorie wie de la Rive stützte Faraday auf seine electrochemischen Gesetze, deren wichtigstes über die bestimmte electrolytische Action ich früher schon angeführt habe. Er sagt ausdrücklich, dass die electrische Kraft, welche neben der Affinität bestehe, mit dieser nicht zusammenfalle; die Affinität werde aber durch den electrischen Strom sowohl geschwächt und neutralisirt, als auch verstärkt und unterstützt. Schönbein sagt bei Entwicklung seiner Theorie des Tendenzstromes, dass in den zusammengesetzten Körpern sich ihre Grundstoffe durch chemische Anziehung in einem bestimmten Zustande der Anordnung und des Gleichgewichtes befinden; in diesem Zustande müsse eine Veränderung eintreten, wenn mit demselben Körper ein drittes Element in Berührung gebracht werde, das gegen den einen oder andern Bestandtheil der chemischen Verbindung eine merkliche Anziehungskraft ausübe. Wie nun durch die geringste mechanische Molekularveränderung, die in einem Körper stattfindet, das electrische Gleichgewicht desselben gestört werde, so habe auch diese Veränderung eine electrische Polarisation der mit einander in Berührung stehenden Materien zu Folge.

Alle diese waren also genöthigt, um ihrer Annahme getreu

zu sein, dass die galvanische Electricität durch chemische Affinität hervorgerufen werde, um nicht schon gleich Anfangs sich zu widersprechen, die electrochemische Theorie als unhaltbar zu betrachten und anstatt derselben die Affinität anzunehmen. Alle führen aber die Electricität doch noch ein und lassen sie stets neben der Affinität auftreten. So besonders Leop. Gmelin, dessen Ansicht ein treues Bild dieser Meinung gibt: Nach ihm haben die wägbaren Stoffe Affinität zu einander, die beiden Electricitäten sind Materien, die ebenfalls Affinität gegen einander besitzen und aus deren Vereinigung nach dem Verhältniss, in dem sie sich neutralisiren, Wärme entsteht. Sowohl die einzelnen Electricitäten, als auch die Wärme haben bedeutende Affinität gegen die wägbaren Stoffe und werden mit um so grösserer Kraft und in um so grösserer Menge von den wägbaren Stoffen gebunden, je einfacher diese sind. Je nach ihrer Natur halten die wägbaren Stoffe neben Wärme einen grösseren oder geringeren Ueberschuss von  $+$  oder  $-$  Electricität, wie z. B. der Sauerstoff die meiste  $+$ , das Kalium die meiste  $-$  Electricität enthält. Die zwischen diesen beiden Extremen liegenden Stoffe halten eine grössere Menge von Wärme, nebst einem kleinen Ueberschuss der einen oder andern Electricität nach einem gewissen Verhältniss und so bilden sie eine electricische Reihe, welche vielleicht mit der Affinitätsreihe des Sauerstoffs zusammenhängt. Man ersieht hiedurch zur Genüge, dass es trotz vieler Bemühungen bis jetzt noch nicht gelungen ist, die electricischen Gesetze als Basis der chemischen auf eine durchaus consequente Weise durchführen zu können und man noch immer genöthigt ist, zur ungezwungenen Erklärung der chemischen Erscheinungen auch anderen Einflüssen als der Electricität einen Platz einzuräumen.

Mit diesem geht meine Darstellung des jetzigen Zustandes der Electrochemie zu Ende. Die Wichtigkeit derselben für die Zukunft kann man aus der wichtigen Stellung ersehen, welche sie schon in der Jetztzeit erlangt hat und man die Worte Becquerel's bedenkt, die er am Schlusse der Vorrede seiner Electrochemie sagt: „Und fragt man die Gegenwart, um die Zukunft errathen zu können, so sehen wir, dass die nöthigsten

Erfordernisse des Lebens, welche durch das Wachstum der Bevölkerung herbeigeführt werden, wenn man die Fortschritte der Civilisation bedenkt, eine Ausrottung der Wälder herbeiführen; dass die Steinkohlenlager nicht unerschöpflich sind und dass eine Zeit kommen wird, wo die Seltenheit des Brennmaterials ein Hinderniss für die metallischen Arbeiten und eine Menge von Industriezweigen sein wird, welche dasselbe nothwendig haben. Diese Zeit ist in der That noch sehr weit entfernt, beschäftigen wir uns aber von jetzt an um unseren späteren Nachkommen die Mittel zu bieten, die Metalle aus ihren Verbindungen auszuschneiden und die verschiedensten Industriezweige ohne Beihülfe des Feuers möglich zu machen.“

## 2. Ueber *Amphicyon*.

Von Prof. Dr. Th. Plieninger.

Die auf Taf. I. Fig. 8 u. 9 in nat. Gr. abgebildeten Zähne aus der Kirchberger eocenen Ablagerung sind mir von meinen Freunden v. Mandelsloh und Eser Behufs der Abbildung in unseren Jahresheften anvertraut worden. Den Zahn Fig. 8 hat Herm. v. Meyer als ersten Querschnitt der ersten Oberkieferhälfte einer Species des, von Lartet auf den Grund der in den Tertiärgeländen von Sansans aufgefundenen Fossilien aufgestellten *Genus Amphicyon*, eines zwischen Bär und Hund stehenden Raubthiergeschlechts, erkannt, und diese Species *A. intermedius* benannt. Der Zahn Fig. 9 lässt sich, vermöge der Bildung der Zahnkrone und namentlich der geringen Ausbildung des inneren Höckers, auf einen Fleischzahn und zwar den des rechten Oberkiefers derselben Gattung zurückführen, unterscheidet sich jedoch von denen der bekannten 3 Species durch die geringere Stärke des Mittelhöckers, der trotz der starken Abnutzung der ganzen Zahnkrone dennoch vollständig überliefert ist. Auch steht dieser Zahn rücksichtlich der Grösse zwischen *A. intermedius* und *minor*. Ich habe daher keinen Anstand genommen, diesen Zahn, vorbehaltlich weiterer Nachforschungen, welche von Seiten der Ulmer Collegen in dem Kirchberger Lager bevorstehen, einer 4ten, nach meinem Freunde Eser benannten Species: *Amphicyon Eseri*, zuzuweisen.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahreshefte des Vereins für vaterländische Naturkunde in Württemberg](#)

Jahr/Year: 1850

Band/Volume: [5](#)

Autor(en)/Author(s): Seyffer Otto

Artikel/Article: [II. Aufsätze und Abhandlungen. 1. Ueber den gegenwärtigen Zustand der Electrochemie 179-216](#)