V. Prüfung der Werthe für die elektromotorischen Kräfte zwischen Wasser und einigen Metallen mit Hilfe der galvanischen Compensation; von E. Gerland.

Eine vor Kurzem von mir veröffentlichte Bestimmung der elektromotorischen Kräfte zwischen Wasser und einigen Metallen ¹⁾ unter Anwendung eines Metall-Glas-Wasser-Condensators hatte Zahlen ergeben, aus denen einige Folgerungen über die grössere Berechtigung der chemischen oder der Contacttheorie der Elektricitäts-erregung durch Berührung sich zu ergeben schienen. Die grossen Schwierigkeiten, die derartige Versuche immer mit sich bringen, wenn sie zuverlässige Resultate liefern sollen, ließen es mich sehr wünschen, die gewonnenen Zahlen auf irgend eine Weise zu controliren und es erschien die Poggendorff'sche Compensationsmethode ²⁾ hierzu sehr gut geeignet, wenn man als erregende Flüssigkeit Wasser wählte. Taucht man nämlich zwei leitend verbundene Metalle M und M' in Wasser, so entsteht im Verbindungsdraht ein Strom, der seine Entstehung der elektrischen Erregung der Metalle durch einander und derjenigen durch das Wasser verdankt. Nimmt man die letztere, wie sie es meistens ist, negativ, so wird die elektromotorische Kraft, die den Strom im Verbindungsdraht hervorruft, gegeben durch die Summe

$M/M' + HO/M + M'/HO = M/M' + HO/M - HO/M'$,
diese muß durch den gegengerichteten Strom eines Elementes aufgehoben werden. Sie soll im Folgenden kurz mit $M/HO/M$, bezeichnet werden. Wendet man also als Elektroden nacheinander die früher von mir untersuchten Metalle, Zink, Kupfer, Silber, Gold und Platin an, so müssen die sich ergebenden Zahlen in denselben Verhältnissen

1) Diese Annalen Bd. CXXXIII, S. 513.

2) Diese Annalen LXX, S. 60.

stehen, wie die mit den früheren Zahlen, nämlich für $\text{Zn} / \text{Cu} = 100$.

$$\begin{aligned} \text{Zn} / \text{HO} &= -61,6; \text{Cu} / \text{HO} = -33,0; \text{Ag} / \text{HO} = -17,0 \\ \text{Au} / \text{HO} &= -33,7; \text{Pt} / \text{HO} = -44,7 \end{aligned}$$

sich ergebenden Summen. Ich habe diese Untersuchung angestellt; die Resultate derselben darzulegen ist der Zweck der gegenwärtigen Mittheilung.

Die Poggendorff'sche Compensations-Methode wurde mit der sehr bequemen Abänderung von Du Bois-Reymond¹⁾ angewendet. In den Stromkreis eines Daniell'schen Elementes war ein 0^{mm},1 dicker, etwa 1^m,663 langer Platindraht eingeschaltet, an dem die Enden eines Zweigstromes verschoben werden konnten. Der Draht war durch Hrn. Stud. Nieuwenhuyzen-Krusemann sorgfältig calibriert und seine einzelnen Theile von ganz gleichem Widerstande befunden. Die elektromotorischen Kräfte der in den Zweigstrom nebst einem Weber'schen Galvanometer eingeschalteten Wasserelemente waren also der Länge des Platindrahtes, die der Zweigstrom durchlief, einfach proportional. Die drei Drahtrollen des Galvanometers waren eingeschaltet; die zu untersuchenden Platten waren von ganz gleicher Gröfse und mittelst Schraubzwingen bis zu einer bestimmten Marke zwischen parallelepipedische Holzstücke geklemmt, die auf den ebenen Rand eines Glasgefäßes aufgelegt wurden. Dadurch waren sie bei allen Versuchen gleich weit entfernt und indem in dem Gefäß das Wasser auf bestimmter Höhe erhalten wurde, war die eingetauchte Fläche der Platten in allen Fällen gleich groß. Sie betrug jedesmal $2 \times 39,0$ Quadratcentimeter. Die Platten waren mit galvanischen Ueberzügen versehene Messingplatten und wurden vor jedem Eintauchen alle mit Leinen und Leder, die Zink- und Kupferplatte vorher noch mit feinem Smirgelpapier kräftig abgerieben. Der Platinüberzug war nach der kürzlich von Böttger²⁾ angegebenen

1) Du Bois-Reymond, Abhandlungen der Berl. Akad. 1862.

2) Böttger in Erdmann und Werther's Journ. für pract. Chemie Bd. 103, S. 311.

Methode unter Anwendung eines ziemlich schwachen Stromes erhalten, mußte jedoch, da er zum Theil durch das Abputzen abgerieben wurde, im Laufe der Versuche erneuert werden.

Die Resultate mußten von den Fehlern, die die Schwankungen der Stellung des Magnetstabes, die Veränderung der Oberflächen der Platten und die Ab- oder Zunahme der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes verursachen konnten, möglichst frei gehalten werden. Hierzu war ein Haupterforderniß, daß die Einstellung des Galvanometers auf seine Ruhelage möglichst rasch nach Eintauchen der Platten erfolgte. War dies nicht möglich, so mißlangen die Versuche jedesmal. Tauchte man aber die Platten ein und war ein Strom vorhanden, so erhielt das Galvanometer einen Stoß und kam nicht sogleich zur Ruhe, so daß vom Augenblick des Eintauchens bis zu dem des Einstellens viel zu lange Zeit verfloß, als daß man hätte annehmen dürfen, daß die Platten, namentlich die Zinkplatte, an der das Wasser viel stärker als an den andern adhärirte, weder oxydirt noch polarisirt worden wären. Nach dem ersten Einstellen wurden also die Platten wieder herausgenommen und wieder in der angegebenen Weise gereinigt, wieder eingetaucht und der Rheostat vorläufig eingestellt. Die andern Combinationen wurden dann nach einander eingetaucht, der Rheostat genau eingestellt und nach den so gefundenen Zahlen die erste corrigirt. Eine neue Einstellung bei Eintauchen der ersten Combination ergab dann wieder eine Correction dieser Zahl und dieß wurde so lange fortgesetzt, bis sich in möglichst kurzer Zeit constante Werthe ergaben. So durfte ich hoffen, die aus den genannten Quellen stammenden Fehler soviel wie überhaupt möglich beschränkt zu haben. Ein Einfluß der Temperaturänderungen konnte wegen der Kleinheit derselben die Resultate nicht beeinflussen.

Die auf Millimeter mit Schätzung der Zehntel abgelesenen Drahtlängen mußten in denselben Verhältnissen stehen, wie die aus den früheren Zahlen gebildeten Summen, welche

den einzelnen Combinationen entsprechen. Zugleich gewährt der Umstand, daß die gefundenen Zahlen das elektromotorische Gesetz wiedergeben müssen, eine sehr gute Controlle. Bezeichnet man die beobachteten Drahtlängen mit L_1 , L_2 , L_3 , so daß L_1 der Combination, die die größte, L_3 der, die die kleinste elektromotorische Kraft entwickelt, entspricht, die zugehörigen elektromotorischen Kräfte, wie sie sich aus den früheren Zahlen berechnen, mit E_1 , E_2 , E_3 , so ergab sich folgendes:

- 1) Für Zn / HO / Ag . . . $L_1 = 155,21 \text{ cm}$. . . $E_1 = 153,3$
 » Zn / HO / Cu . . . $L_2 = 130,44$. . . $E_2 = 128,6$
 » Zn / HO / Ag . . . $L_3 = 24,54$. . . $E_3 = 24,7$

$$L_2 + L_3 = 154,98$$

$$L_1 - L_2 - L_3 = +0,23$$

$$\frac{L_1}{L_2} = 1,190 \quad \frac{E_1}{E_2} = 1,192$$

$$\frac{L_3}{L_2} = 0,188 \quad \frac{E_3}{E_2} = 0,192.$$

- 2) Für Zn / HO / Au . . . $L_1 = 171,19 \text{ cm}$. . . $E_1 = 142,9$
 » Zn / HO / Cu . . . $L_2 = 154,13$. . . $E_2 = 128,6$
 » Cu / HO / Au . . . $L_3 = 17,34$. . . $E_3 = 14,3$

$$L_2 + L_3 = 171,47$$

$$L_1 - L_2 - L_3 = -0,28$$

$$\frac{L_1}{L_2} = 1,111 \quad \frac{E_1}{E_2} = 1,111$$

$$\frac{L_3}{L_2} = 0,113 \quad \frac{E_3}{E_2} = 0,111.$$

- 3) Für Zn / HO / Pt . . . $L_1 = 158,97 \text{ cm}$. . . $E_1 = 139,9$
 » Zn / HO / Cu . . . $L_2 = 145,72$. . . $E_2 = 128,6$
 » Cu / HO / Pt . . . $L_3 = 13,34$. . . $E_3 = 11,3$

$$L_2 + L_3 = 159,06$$

$$L_1 - L_2 - L_3 = -0,09$$

$$\frac{L_1}{L_2} = 1,091 \quad \frac{E_1}{E_2} = 1,088$$

$$\frac{L_3}{L_2} = 0,092 \quad \frac{E_3}{E_2} = 0,088.$$

Die Abweichungen vom elektromotorischen Gesetz bleiben durchaus in den Gränzen der möglichen Fehler. Auch die Uebereinstimmung der Verhältnisse $\frac{L_1}{L_2}$, $\frac{L_3}{L_2}$ und $\frac{E_1}{E_2}$, $\frac{E_3}{E_2}$ ist eine genügende, wie sogleich noch deutlicher hervortreten wird. Es schien deshalb nicht nöthig, die höchst mühsame Verbindung dreier Beobachtungen beizuhalten und ich habe mich in einigen weiteren Versuchen darauf beschränkt, nur das Verhältniß der elektromotorischen Kräfte zweier Wasserelemente, von denen das eine immer Zn / HO / Cu war, zu bestimmen. Die Art der Beobachtung blieb dabei dieselbe. War das Daniell'sche Element oder die Declination des Magnetstabes nicht constant genug, so ist die Beobachtung des einen Werthes mit dem Mittel aus einer vor und einer nach ihr gemachten des andern verbunden, was geschehen konnte, indem die Aenderungen langsam, die zum Wechseln und Reinigen der Platten erforderliche Zeit nur kurz und in den einzelnen Fällen nahezu gleich war.

Die so erhaltenen Werthe sind mit den vorigen in folgender Tabelle zusammengestellt. Spalte 1 enthält die beobachteten Längen L_1 oder L_3 entsprechend der in der Ueberschrift bezeichneten Combination; Spalte 2 die zugehörige Länge entsprechend Zn / HO / Cu = L_2 ; Spalte 3 den Quotient $\frac{L_1}{L_2}$ oder $\frac{L_3}{L_2}$; Spalte 4 den unter Voraussetzung des Werthes Zn / HO / Cu = 128,6 mit Hülfe des aus derselben Reihe in Spalte 3 entnommenen Quotienten berechneten Werth der elektromotorischen Kraft der durch die Ueberschrift bezeichneten Combination; Spalte 5 die Unterschiede der Zahlen in Spalte 4 mit dem unter derselben stehenden Werthe von M / HO / M', wie er sich nach den früheren Zahlen ergab.

1) Zink-Wasser-Silber.

$M/HO/M' = L_1$	$Zn/HO/Cu = L_2$	$\frac{L_1}{L_2}$	$M/HO/M'$	Diff.
Für $L_2 = 128,6$				
^{cm} 155,21	^{cm} 130,44	1,190	153,0	+ 0,3
158,29	131,94	1,199	154,2	- 0,9
169,54	140,18	1,209	155,5	- 2,2
174,50	146,40	1,192	153,3	0
164,44	139,34	1,180	151,8	+ 1,5
Zn/HO/Ag im Mittel			153,6	
Zn/HO/Ag nach den früheren Zahlen			153,3	
			-0,3	

2) Zink-Wasser-Gold.

171,19	154,13	1,111	142,8	+ 0,1
161,16	145,04	1,111	142,9	0
173,00	151,64	1,141	146,7	- 3,8
167,82	151,68	1,106	142,3	+ 0,6
158,74	145,04	1,095	140,8	+ 2,1
Zn/HO/Au im Mittel			143,1	
Zn/HO/Au nach den früheren Zahlen			142,9	
			-0,2	

3) Zink-Wasser-Platin.

158,97	145,72	1,091	140,3	- 0,4
142,52	129,59	1,100	141,4	- 1,5
166,89	156,14	1,009	137,5	+ 2,4
165,94	153,76	1,079	138,8	+ 1,1
170,34	176,58	1,087	139,8	+ 0,1
Zn/HO/Pt im Mittel			139,6	
Zn/HO/Pt aus den früheren Zahlen			139,9	
			Differenz	+0,3

4) Kupfer-Wasser-Silber.

24,54	130,44	0,188	24,2	+ 0,5
Cu/HO/Ag aus den früheren Zahlen			24,7	

5) Kupfer-Wasser-Gold.

17,34	154,13	0,113	14,5	- 0,2
Cu/HO/Au aus den früheren Zahlen			14,3	

6) Kupfer-Wasser-Platin.

13,34	145,72	0,092	11,8	- 0,5
Cu/Ho/Pt aus den früheren Zahlen			11,3	

Der hier zu Grunde gelegte Werth für $\text{Zn}/\text{HO}/\text{Cu} = 128,6$ ist nun freilich noch mit dem Beobachtungsfehler der früheren Beobachtungen behaftet. Der letztere kann im Maximum 3 Einheiten bei jeder der Werthe für die elektromotorischen Kräfte erreichen. Bringt man diese so ungünstig wie möglich an, nämlich $\text{Zn}/\text{Au} = 112$, $\text{Zn}/\text{HO} = -58,6$, $\text{Au}/\text{HO} = -30,7$, $\text{Cu}/\text{HO} = -30,0$, und nimmt unter den Verhältnissen $\frac{L}{L_2}$ dasjenige, das am weitesten ausweicht, nämlich für $\text{Zn}/\text{Ho}/\text{Au}$ $\frac{L}{L_2} = 1,141$, so erhält man einen Fehler von nahezu 9 Proc. des sich alsdann für $\text{Zn}/\text{HO}/\text{Au}$ ergebenden Werthes 133,9. Der sich ergebende grösste Fehler beträgt aber noch nicht 3 Proc., die Differenzen der Spalte 5 bleiben demnach weit unter der äussersten Fehlergränze und ihre geringe Grösse ist somit als die Uebereinstimmung der mit der Compensation und der mit dem Condensator gefundenen Werthe beweisend anzusehen.

Der Umstand jedoch, dass ausser den vorgeführten Beobachtungen eine mindestens ebenso grosse Zahl als zum Theil ganz widersprechende Resultate gebend verworfen werden musste, liess mich fürchten, dass ich, da ich wusste, welche Zahlen etwa zu erwarten waren, nicht vorurtheilsfrei geprüft hätte. Ich habe jedoch die vorgeführten Zahlen mit grösster Sicherheit gefunden, wenn bei sehr reiner Oberfläche der Metalle alle Manipulationen frei von Störungen verliefen. Hatte eine Platte eine Zeit lang gelegen, so gab sie gewöhnlich erst nach einigen misslungenen Versuchen, also wiederholtem Abreiben, die gewohnten Werthe. Auch bei den edlen Metallen mussten einigemal stärkere Mittel als Abreiben angewendet werden, wenn die Werthe der elektromotorischen Kräfte schwankend waren. Namentlich wurde die Platinplatte alsdann etwas dunkler; Abreiben mit reiner Salzsäure und darauf folgendes sorgfältiges Abwaschen und Abputzen gab ihr jedoch ihre frühere Beschaffenheit zurück; ebenso that dies bei der Goldplatte, die lange unbenutzt gelegen hatte, gute Dienste, bei der Silberplatte Abreiben mit Ammoniakwasser.

Die vorgeführten Zahlen bestätigen also die früher gefundenen und lassen somit einestheils die damals angewandte Methode als zweckentsprechend erscheinen, als sie anderentheils den dort gezogenen Folgerungen eine neue Stütze geben.

Leiden, im Juni 1869.

**VI. Ueber die Bedeutung der Isolatoren in der
Elektricitätslehre;
von Th. Schwedoff,**

Docent an der Universität zu Odessa.

II. Abhandlung. ¹⁾

Vertheilung der elektrischen Massen bei einer einfachen
Franklin'schen Tafel.

Zur Untersuchung der Vertheilung der elektrischen Massen wird gewöhnlich die elektroskopische Methode angewendet, welche wesentlich darin besteht, daß man zu untersuchende Körper an verschiedenen Stellen ihrer Oberfläche mit leitenden und isolirten Körperchen berührt, und dann abstoßende oder anziehende Wirkungen der letzteren in einer Drehwaage mißt. Bei vollständigen Leitern ist diese Methode brauchbar, da bei diesen Körpern die elektrischen Massen sich wirklich auf Oberflächen vertheilen. Bei Isolatoren aber ist das nicht der Fall. Da diese Körper der Bewegung der elektrischen Massen einen großen Widerstand leisten, so ist für den Gleichgewichtszustand dieser Massen nicht nöthig, daß keine Kraft auf sie wirke; diese Bedingung der Constanz des Potentials im Inneren der Isolatoren fällt fort, und die in der Theorie des Potentials sehr bekannte Gleichung:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0$$

1) Die erste Abhandlung findet sich in *Mos. Ann.* Bd. 135, S. 418 u. 495.