III. *Ueber die elektrische Zersetzung des Wassers vermittelt einfacher Zinkkupferketten.*
von F. C. Henrici.

In einer sehr schätzbaren, in diesen Annalen (Bd. XXXIX S. 461) enthaltenen Abhandlung hat Hr. P f a f f die interessante Beobachtung einer *sichtbaren* Wasserzersetzung vermittelt einer einfachen Zinkkupferkette mitgetheilt. Da die Erklärung, welche der vielerfahrene Pkysiker von dieser Erscheinung giebt, mit meinen Erfahrungen über die relative Stärke der elektrischen Contactwirkungen nicht verträglich ist, so habe ich nicht unterlassen können den fraglichen Gegenstand einer experimentellen Untersuchung zu unterwerfen, und erlaube mir jetzt die Ergebnisse derselben hier vorzulegen.

In Hrn. P f a f f's Versuchen waren die Zinkplatte und die Kupferplatte der Kette, beide 8 Zoll im Durchmesser haltend, durch eine mit Kupferdrähten versehene Gasentbindungsröhre leitend mit einander verbunden. In diesem Systeme fand nun, wie Hr. P. ganz richtig erörtert, eine dreifache elektromotorische Action statt, nämlich eine an der Berührungsfläche des Kupferdrahts mit der Zinkplatte, eine zweite zwischen der Zinkplatte und dem flüssigen Leiter der Kette (diluirte Schwefelsäure), und eine dritte zwischen diesem und der Kupferplatte. Alle drei Wirkungen waren anfangs in gleichen Richtungen thätig, eine Erscheinung, deren nächste Ursache ich an einem andern Orte ¹⁾ ausführlicher auseinander-gesetzt habe. Hr. P. leitet nun die in der Gasentbindungsröhre erfolgende sichtbare Wasserzersetzung im Wesentlichen von den beiden zuletzt genannten elektrischen Actionen her, und nennt die erstere im vorliegenden Falle

1) In meiner Schrift: „Ueber die Elektrizität d. galv. Kette,“ S. 119.

eine untergeordnete und unbedeutende, aus dem Grunde, weil die Polardrähte mit der Flüssigkeit in der Röhre sich nur in sehr kleinen Flächen in Berührung befanden, der aus der Berührung der beiden Metallplatten mit der sauren Flüssigkeit entspringende Strom aber, ungeachtet einer geringen Intensität, durch seine aus der grossen Ausdehnung der genannten Berührungsflächen hervorgehende Quantität sehr in Betracht komme.

Diese Argumentation kann jedoch aus folgenden Gründen nicht wohl für richtig gehalten werden:

- 1) Die Kleinheit der Berührungsfläche zwischen den Kupferdrähten in der Zersetzungsröhre und dem zu zersetzenden gesäuerten Wasser übt ihren Einfluss, nämlich die Verursachung eines bedeutenden Leitungswiderstandes, auf alle elektromotorischen Wirkungen gleichmäfsig aus, nicht minder auf die aus der Berührung der heterogenen Metallplatten mit der Flüssigkeit, als auf die aus der Berührung der heterogenen Metalle unter sich entspringenden.
- 2) In einem und demselben Leitungssysteme ist die Intensität der elektrischen Strömung ihrer Gröfse (oder Quantität) proportional und nur von den darin vorhandenen Leitungswiderständen abhängig. Es kommt also in dieser Beziehung nicht sowohl auf die Gröfse der Berührungsflächen, als vielmehr auf den Querschnitt, die Leitfähigkeit und die Länge des Leitungsbogens an. Einen besonders grossen Widerstand bietet bekanntlich immer ein eingeschalteter Zersetzungsapparat dar. Im vorliegenden Falle kommt daher vorzüglich die Intensität der elektromotorischen Action in Betracht, und diese ist weit überwiegend bei der Berührung zwischen dem Zink und dem Kupfer ¹⁾.
- 3) Es ist erwiesen, dafs die in einer geschlossenen wirksamen galvanischen Kette erfolgende Zersetzung

1) S. meine Schrift, S. 61 etc.

der im Leitungsbogen befindlichen Flüssigkeiten secundäre, dem primären entgegengesetzte elektrische Ströme verursacht, welche ihre Entstehung der Anlagerung der durch den letzteren von einander getrennten Bestandtheile der Flüssigkeiten an den diese begrenzenden Metallflächen verdanken. Eine unmittelbare Berührung der letzteren mit dem unzersetzten Theile des flüssigen Leiters findet daher in einer geschlossenen Zinkkupferkette nicht mehr statt, und kann also auch keine elektromotorische Wirkung ausüben. Die defsungeachtet darin in der ursprünglichen Richtung vorhandene elektrische Strömung muß demnach eine andere Ursache haben, und diese kann im vorliegenden Falle nur die unmittelbare oder mittelbare *metallische* Berührung zwischen Kupfer und Zink seyn.

Wenn diesem so ist, so fragt sich, was kann die Ursache der von Hrn. P. beobachteten und gar nicht unbedeutend zu nennenden Wasserzersetzung gewesen seyn? Da dieselbe bekanntlich bei der Anwendung von Platindrähten im Zersetzungsapparate einer einfachen Zinkkupferkette nicht erfolgt, so bleibt nichts Anderes übrig, als ihre Ursache in den von Hrn. P. gebrauchten Kupferdrähten zu suchen, und es mußte mir daher wahrscheinlich werden, daß eine sichtbare Wasserzersetzung auch mit Drähten von andern Metallen zu bewirken seyn möchte; dieses hat sich nun eben als ein unzweifelhaftes Resultat aus meinen Versuchen ergeben ¹⁾.

Der Zersetzungsapparat, dessen ich mich zu denselben bedient habe, besteht aus einem oben durch einen Pfropfen geschlossenen Cylinderglase *A* (Taf. V Fig. 8), in welchem die Mefsröhre *B* bis ungefähr zur Mitte hin-

1) Der Hr. Verfasser erlaube mir die Bemerkung, daß dieses Resultat im Allgemeinen auch nicht unbekannt ist. P.

abreicht. Bei a und a' ist dasselbe durchbohrt, und an diesen Stellen sind außen die Korkstückchen b und b' befestigt, durch welche die Zersetzungsdrähte c und c' beliebig weit in die Flüssigkeit eingeschoben werden können. In meinen Versuchen waren die Drähte auf eine Länge von 13 Millimeter mit dem durch Schwefelsäure schwach gesäuerten Wasser in Berührung, und ihre Enden standen 3 Millimeter von einander ab. Das Wasserstoffgas wurde stets an dem mit dem 18 bis 20 Centimeter langen Zinkcylinder der Kette leitend verbundenen Draht c' entwickelt, während der Draht c mit dem 180 Centim. hohen und 90 Centim. weiten cylindrischen Kupfergefäße der Kette in metallischer Verbindung stand. Der innere Raum dieses letzteren war durch einen hohlen Holzcylinder mit dünnen Wänden in zwei Zellen getheilt, von denen die innere mit schwefelsaurem Wasser, die äußere mit einer ziemlich gesättigten Kupfervitriollösung gefüllt war. Alle angewandten Zersetzungsdrähte waren 0,8 Millimeter dick.

Hinsichtlich dieser Drähte ist nun Folgendes zu bemerken. Wenn dieselben von Kupfer oder von Zink sind, so wird durch ihre Verbindung mit dem Kupfer und dem Zink der Kette offenbar nur eine einzige elektrische Erregung veranlaßt; bestehen dieselben aber aus andern Metallen, so finden zwei Berührungen heterogener Metalle und damit zwei elektrische Erregungen statt, deren Wirkungen jedoch in allen Fällen der Wirkung einer einfachen Berührung von Kupfer und Zink gleichkommen, indem diese beiden Wirkungen, wenn das Metall der Drähte in der Spannungsreihe zwischen dem Kupfer und Zink steht, gleiche Richtungen haben und sich daher summiren, dagegen, wenn das fragliche Metall unter dem Kupfer steht, einander entgegengesetzt sind und sich daher schwächen, woraus in beiden Fällen eine der Berührungswirkung von Kupfer und Zink gleichkommende Wirkung hervorgeht.

Meine Versuche haben nun die folgenden Ergebnisse geliefert:

Zersetzungsdrähte von:	Gasmengen Cub. Centim.	Zeitdauer Minuten.	Berechn. Gasmengen in 60 Min. Cub. Ctm.
Platin	0	—	0
Silber ¹⁾	0,2	45	0,3
Kupfer	1	5	12
Messing	2	7	19
Stahl (geglüht) ²⁾	2	3,5	34
Zinn	1,8	3	36
Zink	1,8 ³⁾	1,5	72

Aus diesen Zahlen ergibt sich, auch wenn man ihnen wegen der mit allen solchen Zersetzungsversuchen verknüpften minderen Genauigkeit nur eine annähernde Richtigkeit zugestehen will, und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Ableitungsdrähte in den vorliegenden Versuchen eine durchaus passive Rolle gespielt haben, das sehr bemerkenswerthe Resultat, *daß die an den Ableitungsdrähten entwickelten Gasmengen mit der Oxydabilität der Zuleitungsdrähte zugenommen haben.* Bei der Wichtigkeit, welche dieses Resultat für die Lehre vom Uebergangswiderstand zu haben schien, habe ich versucht dasselbe noch auf eine andere Weise zur Anschauung zu bringen, und zu dem Zwecke Zersetzungsdrähte von solchen *heterogenen* Metallen angewandt, die in der Spannungsreihe einander sehr nahe stehen, und daher die Elektricitätsbewegung in der Kette nicht merk-

- 1) Am Zuleitungsdrahte zeigten sich wenige sehr zarte Sauerstoffbläschen und eine langsame Oxydation derselben.
- 2) Die chemische Wasserzersetzung lieferte keine meßbare Gasmenge.
- 3) Durch die Wirkung der Kette wurde die chemische Wasserzersetzung am Zuleitungsdrahte so gut wie ganz aufgehoben. Da dieses mithin auch am Ableitungsdrahte der Fall seyn mußte, so habe ich die daselbst entwickelte Gasmenge unvermindert aufgeführt.

lich abändern konnten. Mit denselben habe ich folgende Resultate erhalten:

Zuleitungs- drähte von:	Ableitungs- drähte von:	Gasmenge Cub. Cent.	Zeit- dauer Minut.	Gasmenge in 60 Min. Cub.Ctm.
{ Silber	Kupfer	unmeßbar wenig	—	—
{ Kupfer	Silber	1	5	12
{ Platin	Kupfer	0	—	0
{ Kupfer	Platin	2	9	13,3
{ Platin	Silber	0	—	0
{ Silber	Platin	0,5	28	1

Aus diesen Daten folgt, wie man sieht, das bereits angegebene Resultat mit gleicher Evidenz, als aus den vorigen, und es kann demnach als unzweifelhaft angesehen werden, daß das Hinderniß, welches elektrische Ströme beim Uebergange aus Metalldrähten in mit Schwefelsäure versetztes Wasser antreffen, mit der Oxydabilität dieser Drähte abnimmt. Da ich begierig war die Stromgrößen unter den verschiedenen Umständen genauer kennen zu lernen, als sie sich aus den beobachteten Gasmengen ergeben, so habe ich eine Reihe von Messungen mit Hülfe einer Sinusbussole unternommen, und auf diesem Wege die folgenden Resultate erhalten:

Zersetzungsdrähte von:	Ablenkungen.	Relative Stromgrößen ¹⁾ .
Platin	0° 1' ²⁾	0,00029
Silber	0 6	0,00175
Kupfer	0 8	0,00233
Messing	0 18	0,00524
Stahl	8 26	0,14666
Zinn	9 11	0,15959
Zink	28 17	0,47639.

1) Nämlich die Sinus der Ablenkungswinkel.

2) Diese Zahl möchte ich gerade nicht verbürgen; gewiß ist jedoch, daß sie nicht zu klein, sondern eher noch zu groß ist. Eine geringe Ablenkung fand übrigens wirklich statt.

Mit Hülfe dieser Zahlen lassen sich die Widerstände berechnen, welche dem Zersetzungsapparate in den einzelnen Versuchen, je nach der Beschaffenheit der angewandten Zersetzungsdrähte, eigen gewesen sind. Aus der bekannten Formel:

$$Q = \frac{A}{R+r},$$

in welcher im vorliegenden Falle R den Widerstand der Kette mit Inbegriff aller unveränderlichen Leitungstücke, r aber den veränderlichen Widerstand des Zersetzungsapparates bezeichnet, ergibt sich nämlich:

$$r = \frac{A}{Q} - R,$$

Vorläufige Versuche haben mir für R , ausgedrückt in einer Länge von 1 Millim. dickem Kupferdraht, einen Werth von 27,0 Meter geliefert ¹⁾, und daraus folgt $A=113,4$. Jene Formel wird daher durch Einführung dieser Zahlen zu:

$$r = \frac{113,4}{Q} - 27,$$

und hieraus ergeben sich sodann folgende, ebenfalls in Längen von 1 Millim. dickem Kupferdraht ausgedrückte Widerstände des Zersetzungsapparates bei Anwendung der verschiedenen Drahtgattungen:

Zersetzungsdrähte von	Widerstände des Zersetzungsapparats	
	absolut in Met.	bezogen auf Zinkdrähte.
Zink	211	1
Zinn	683	3,24
Stahl	746	3,54
Messing	21614	102
Kupfer	48642	231
Silber	64773	307
Platin	391007	1853

1) Ich erhielt nämlich, bei Einschaltung zweier 0,32 Millim. dicker Kupferdrähte von 11,0 und 17,3 Meter Länge in den Bogen der Kette anstatt des Zersetzungsapparates, Ablenkungen von $57^{\circ} 16'$ und $35^{\circ} 22'$, woraus $R=27$ M. folgt.

Diese Thatsachen sind ohne Zweifel sehr merkwürdig. Da der Zersetzungsapparat unter den verschiedenen Umständen keine andere Veränderung als einen Wechsel seiner Leitdrähte erlitten hat, und da die Verschiedenheit des Leitvermögens der letzteren wegen ihrer geringen Länge, welche nicht über 8 Centimeter betrug, gar nicht in Betracht kommen kann, so bleibt als nächste Hauptursache der aus der obigen Zusammenstellung hervorleuchtenden sonderbaren Verschiedenheit unter den Wirkungen der verschiedenen Drahtgattungen nur eine Verschiedenheit des Elektricitätsüberganges aus den verschiedenen Zuleitungsdrähten in das gesäuerte Wasser übrig. Was kann nun aber bei den verschiedenen Drähten eine solche räthselhafte Verschiedenheit dieser Art begründen, in deren Folge der mit Platindrähten versehene Zersetzungsapparat einen mehr als 1800 Mal größeren Uebergangswiderstand dargeboten hat, als derselbe Apparat unter Anwendung von Zinkdrähten von gleicher Länge und Dicke? Da es nicht zweifelhaft seyn kann, daß der innere Vorgang an den Oberflächen aller angewandten Leitungsdrähte in den Augenblicken der Kettenschließung der nämliche gewesen ist, daß, mit andern Worten, daselbst in allen Fällen eine Wasserzersetzung begonnen hat, so begreift sich, daß mit der Zunahme der Oxydabilität der Metalle die Absorption des frei werdenden Sauerstoffs, d. h. die Oxydation der Zuleitungsdrähte, und damit auch die an den Ableitungsdrähten frei werdende Wasserstoffmenge gleichmäßig zunehmen mußte, wie es in meinen Versuchen dann auch in der That der Fall war. Am Platindrahte fand nun eine Absorption von Sauerstoff entweder gar nicht oder doch nur in äußerst geringer Menge statt; und da dieses Metall noch dazu die Fähigkeit, die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff sogar dann, wenn diese sich in einem völlig entwickelten gasförmigen Zustande befinden, zu ermitteln, in einem sehr eminenten Grade be-

sitzt, so wird es begreiflich, warum das Platin, als Zuleiter in einem Zersetzungsapparate gebraucht, eine bleibende Trennung der im Wasser verbundenen Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome nur in sehr unbedeutendem Maasse zuläfst (wenn nämlich der wirksame elektrische Strom nur von geringerer Gröfse ist, wie bei einer einfachen Kette), während bei den übrigen von mir angewandten Metallen die auch ihnen unzweifelhaft zukommende Wasserbildungsfähigkeit theils an sich schwächer als beim Platin ist, theils durch ihre Oxydation, und zwar im Verhältniß zu dieser, überwogen wird.

Es führen also auch meine Versuche, übereinstimmend mit Faraday's ausgebreiteten Erfahrungen, zu der Annahme, dafs eine Durchleitung elektrischer Ströme durch Flüssigkeiten nur dann stattfindet, wenn diese dadurch zersetzt werden. Aber aus meinen Versuchen folgt zugleich mit Evidenz, dafs dabei die Natur des zuleitenden Metalls den bedeutendsten Einfluß ausübt; und es fragt sich daher, ob nicht 1) in den wenigen von Faraday angegebenen Flüssigkeiten, welche den elektrischen Strom, ohne zersetzt zu werden, zu leiten vermögen sollen, eine dennoch dabei stattfindende, wenn auch schwache elektrische Zersetzung durch Anwendung oxydabler oder überhaupt chemisch angreifbarer Metalle als Zuleiter beträchtlich sollte beschleunigt und auf diese Weise deutlich wahrnehmbar gemacht werden können ¹⁾

1) Ich erinnere hier zugleich noch an ein anderes sehr empfindliches Prüfmittel für elektrische Flüssigkeitszersetzungen, nämlich an die Entwicklung einer (sogenannten) Polarität an den die Flüssigkeit begränzenden Metallflächen. Ich kann bei dieser Gelegenheit die Bemerkung nicht unterdrücken, dafs mir die Frage, ob eine Durchleitung sehr schwacher elektrischer Ströme durch Flüssigkeiten ohne eine Zersetzung derselben möglich sey, den Fragen, ob sehr schwache Wärmestrahlen und Lichtstrahlen in Körper eindringen können, ohne in denselben Wärme und Phosphoreszenz zu entwickeln (dieses in äußerster Strenge genommen), ganz analog zu seyn scheint. Alle diese Fragen lösen sich am Ende in die allgemeinere auf: Uebt durchaus jede Aether-

(in welchem Falle auch der elektrische Strom gleichzeitig an Grösse würde zunehmen müssen), und ob nicht auch 2) durch dasselbe Mittel bei manchen von Faraday als Nichtleiter bezeichneten Flüssigkeiten ein geringeres Leitvermögen zu erkennen seyn sollte? Ueberhaupt stellt sich das elektrische Leitvermögen der Flüssigkeiten oder, genauer gesprochen, vielmehr ihr Vermögen, elektrische Ströme aufzunehmen, nach dem Vorigen als etwas sehr Bedingtes dar. Es öffnet sich hier dem Versuche ein Feld, welches gewiss eifrig bearbeitet zu werden verdient. Ich selbst habe in dieser Beziehung einen vergleichenden Versuch mit concentrirter Kochsalzlösung gemacht und den Widerstand des damit gefüllten Zersetzungapparates bei Anwendung von Zinkdrähten mehr als 3100 Meter groß gefunden, was dem Funfzehnfachen des dem gesäuerten Wasser mit Anwendung gleicher Leitdrähte zukommenden Widerstandes gleichkommt. Die Wasserzersetzung war dabei sehr unbedeutend, trat aber selbst an eingesetzten Kupferdrähten sogleich deutlich ein, als der Lösung ein wenig Schwefelsäure zugesetzt wurde, obgleich die Wirkung der Kette schon sehr abgenommen hatte.

Bei den mit der Bussole ausgeführten Messungen habe ich deutlich wahrgenommen, daß die Ablenkungen der Nadel nicht im Augenblick der Kettenschließung am größten waren, sondern allmählig, aber doch ziemlich rasch, bis zu einem Maximum stiegen und bald darauf wieder zu sinken anfangen; letzteres ohne Zweifel deshalb; weil die zunehmende Dicke der Oxydschicht am

bewegung materielle Wirkungen aus, oder giebt es für diese eine von der Intensität der Aetherbewegung abhängige Gränze? In aller Strenge können offenbar Versuche keine Antwort auf diese Fragen geben. Daß aber auch äußerst schwache elektrische Ströme noch materielle (chemische) Wirkungen auszuüben vermögen, zeigt die durch dieselben hervorzurufende elektrische Polarität an den eine leitende Flüssigkeit begrenzenden starren Leitern unwidersprechlich.

Zuleitungsdrabte der fortschreitenden Oxydation desselben und damit der Fortbewegung der Elektrizität ein wachsendes Hinderniß entgegensetzte. Man wird daher durch Vergrößerung der zuleitenden Metallfläche eine länger dauernde Wirkung erhalten und dadurch auch ihre Stärke beträchtlich steigern können, indem durch eine solche Vergrößerung der metallischen Begränzungsflächen des flüssigen Leiters zugleich der mittlere Querschnitt des wirksamen Theils des letzteren vergrößert wird. Eben dieses ist auch bereits durch frühere Versuche von Fechner und neuere von Lenz erwiesen worden, aus welchen nicht minder auch eine mit der Zunahme der chemischen Action am zuleitenden Metalle verknüpfte Abnahme des in Rede stehenden Widerstandes unzweifelhaft hervorgeht.

Von dem im Vorigen erörterten, vom zuleitenden Metalle ausgeübten Uebergangswiderstande ist wohl zu unterscheiden der andere, vorzugsweise an der ableitenden Metallfläche stattfindende Uebergangswiderstand, über welchen ich an einem andern Orte ¹⁾ ausführlicher geredet habe. Zwar zweifle ich nach den im Vorigen besprochenen Thatsachen nicht daran, daß dieser im Allgemeinen gegen jenen in seiner Größe beträchtlich zurückstehen werde; aber die a. a. O. beleuchteten, und besonders auch die von Hrn. Poggendorff neustens ²⁾ mitgetheilten Thatsachen lassen doch keinen Zweifel an seiner Existenz zu. Beide müssen offenbar aus ganz verschiedenen Ursachen entspringen; bei dem am zuleitenden Metalle vorhandenen entsteht die theilweise Vernichtung der elektrischen Bewegung aus dem eigenthümlichen Verhalten der dasselbe begränzenden Flüssigkeitatome, wogegen der am ableitenden Metalle vorhandene Widerstand, wie ich glaube, von einer wirklichen Schwierig-

1) In meiner bereits angeführten Schrift. S. 159.

2) Diese Annalen, Bd. L S. 255.

keit des Ueberganges der elektrischen Bewegung aus einer Flüssigkeit in einen starren Leiter hergeleitet werden muß, welche Schwierigkeit übrigens auch, nur in einem ausnehmend geringeren Grade, beim Uebergange der elektrischen Bewegung aus einem starren in einen flüssigen Leiter stattfinden wird, und deren eigentliche Beschaffenheit, meinen Ansichten zufolge, in einer Reflection der elektrischen Bewegung an den Gränzflächen irgend welcher heterogener leitender Mittel zu suchen ist. Wenn, wie es scheint, auch dieser Uebergangswiderstand unter dem Einfluß der chemischen Beziehung des flüssigen Leiters zu den angränzenden Metallen (namentlich dem ableitenden) steht, so kann, glaube ich, die Ursache davon nur in der eben damit zusammenhängenden größeren oder geringeren Innigkeit des Contacts zwischen starren Körpern und Flüssigkeiten liegen. Die chemische Action an sich kann wohl keinen günstigen Einfluß in der fraglichen Beziehung ausüben; vielmehr muß sie in sofern sogar als hinderlich angesehen werden, als dadurch die ableitende Metallfläche mit weniger gut leitenden Stoffen belegt wird ¹⁾.

Mit beiden Uebergangswiderständen vermischt sich leider, wohl in allen Fällen, diejenige Schwächung der Kettenwirkung, welche aus der immer eintretenden Po-

1) Ich erlaube mir noch die Bemerkung, daß nicht alle von Herrn Poggendorff (a. a. O. S. 261) angeführten Thatsachen bloß auf den fraglichen Uebergangswiderstand zu beziehen sind. Namentlich ist die durch die Benetzung eines ableitenden Platinstreifens mit Salpetersäure zu bewirkende Stromverstärkung größtentheils unstrittig der zwischen beiden Körpern stattfindenden, nicht unbeträchtlichen elektromotorischen Action, welcher zufolge das Platin positiv elektrisch, also für den Strom der Kette günstig, erregt wird, zuzuschreiben, wengleich auch der in Rede stehende Uebergangswiderstand dadurch vermindert werden muß, da die Salpetersäure und eben so auch viele andere stark wirkende Flüssigkeiten (z. B. Schwefelsäure und Aetzkalklösung) sich an starre Flächen, auch an von ihnen nicht chemisch angegriffene, ungemein dicht anlegen.

larisirung der mit dem flüssigen Leiter in Berührung stehenden Metallflächen (wenigstens der ableitenden) entspringt, und welche auch in meinen Versuchen einigen Einfluss ausgeübt haben wird, in sofern nämlich die Intensität der elektrischen Erregung der Metalle durch den Wasserstoff, von dem Stande derselben in der Spannungsreihe abhängig. — beim Platin am größten, beim Zink am schwächsten und bei den übrigen von mir angewandten Metallen von einer dazwischenfallenden Stärke, ist. Ich zweifle jedoch, dass die Unterschiede in dieser Wirkung einen irgend beträchtlichen Einfluss auf die erhaltenen Resultate gehabt haben mögen, welcher übrigens, nach dem so eben Angegebenen, in gleichem Sinne wie die Oxydabilität von einem Metalle zum andern zugenommen haben muss, weil dadurch in eben diesem Sinne die Stromgrößen zugenommen haben müssen. Man wird auch annehmen dürfen, dass diese Unterschiede in den stattgehabten Polarisationswirkungen einigermaßen compensirt worden seyen durch das in entgegengesetzter Richtung zunehmende und abnehmende (mehr mechanische) Leitungshinderniß, welches sowohl die Oxydschicht am Zuleitungsdrahte, als auch die Wasserstoffentwicklung am Ableitungsdrahte hervorgebracht haben müssen, indem dadurch die Continuität des flüssigen Leiters mehr und weniger unterbrochen, und die Zahl der Berührungspunkte desselben mit den beiden Drähten mehr und weniger vermindert worden ist. Man ersieht aus solchen Betrachtungen, wie mannichfaltig die Wirkungen sind, die in allen geschlossenen galvanischen Bogen, welche flüssige Leiter als Glieder enthalten, vorhanden sind.

Aus meinen Versuchen ist nicht zu ermitteln, welchen Antheil an den beobachteten Widerständen der Leitungswiderstand des flüssigen Leiters gehabt hat. Da indessen auch selbst bei den Zinkdrähten der Uebergangswiderstand, besonders aber der am Zuleitungsdrahte vorhandene, a priori nicht geradezu als unbedeutend an-

genommen werden kann, indem die Anwendung noch leichter oxydabler Metalle ohne Zweifel eine noch größere Verminderung desselben zur Folge gehabt haben würde, so wird man den Leitungswiderstand der Flüssigkeiten vielleicht in den meisten Fällen als geringfügig im Vergleich zu dem in Rede stehenden Uebergangswiderstande betrachten dürfen; auch wird man zur Ermittlung desselben andere Wege, als die bisher betretenen, einschlagen müssen, und die bisherigen Angaben über das Leitvermögen der Flüssigkeiten können daher nicht für richtig gehalten werden.

Wie einflussreich übrigens auch das chemische Verhalten der zuleitenden Metallfläche auf den Strom der Kette ist, so darf man darin doch keineswegs eine Beziehung zu den Richtungen suchen, welchen die durch den elektrischen Strom von einander getrennten Bestandtheile aller flüssigen Leiter folgen, und welche Richtungen (wie sich aus der Anwendung kräftigerer Ströme mit Elektroden von Platin längst ergeben hat) einem festbestimmten allgemeinen Gesetze unterworfen sind, dessen einfachster Ausdruck mir der zu seyn scheint, *dass am zuleitenden Metalle stets der acidere, am ableitenden der basischere von den beiden getrennten Bestandtheilen des flüssigen Leiters ausgeschieden werde.* Der innere Grund dieses bedeutungsvollen Gesetzes ist bis jetzt, ungeachtet vielfacher, von mehreren ausgezeichneten Physikern darauf verwandten Bemühungen, völlig unbekannt. Ich selbst bin zwar kürzlich durch fortgesetztes Nachdenken zu Vorstellungen gelangt, welche über diesen schwierigen Gegenstand ein unerwartetes Licht zu verbreiten scheinen, trage jedoch Bedenken, dieselben, da sie noch zu neu und, begreiflich, ganz hypothetischer Natur sind, schon jetzt öffentlich auszusprechen.

Schliesslich will ich noch einen Blick auf den Zinkcylinder der Kette werfen. Die Oberfläche desselben befand sich offenbar unter gleichen Umständen, wie die
Ober-

Oberfläche der Zuleitungsdrähte im Zersetzungsapparate, in sofern aus beiden der Uebergang der elektrischen Bewegung in die von ihnen begränzte Flüssigkeit stattfand. Die Oxydation des zuleitenden Zinkdrahts erfolgte sehr rasch und mit dem bemerkenswerthen Umstande, dafs an demselben die chemische Wasserzersetzung so gut wie ganz aufhörte. Da nun der elektrische Strom einer jeden galvanischen Kette in allen Querschnitten des geschlossenen Leitungsbogens genau dieselbe Gröfse ¹⁾ besitzt, so mufs eben diese Gleichheit der Stromgröfse auch an den beiden in Rede stehenden Zinkflächen stattgefunden haben; es müssen daher an beiden Oberflächen vollkommen gleiche Mengen von Wasser *elektrisch* zersetzt worden, und mithin mufs *die aus der elektrischen Action entspringende* Oxydation der Oberfläche des Zinkcylinders fast unendlich gering im Vergleich zu der des zuleitenden Zinkdrahts (wie auch der übrigen Zuleitungsdrähte) gewesen seyn. Hieraus ergibt sich mit Evidenz, dafs die durch das Zink in fast allen wässrigen Flüssigkeiten bewirkte *chemische* Wasserzersetzung, weit entfernt, die Quelle der elektrischen Strömung in irgend einer, aus heterogenen Metallen gebildeten galvanischen Kette zu seyn, vielmehr als das grösste Hindernifs für die ökonomische Herstellung kräftig und constant wirkender galvanischer Apparate angesehen werden mufs; und man kann daher als Ziel aller auf diesen Gegenstand gerichteten Bestrebungen Folgendes aufstellen: entweder 1) eine gutleitende und durch das Zink keine chemische Zersetzung erleidende Flüssigkeit aufzusuchen; oder 2) dem Zink auf irgend eine, seine elektromotorische Kraft nicht vermindernde Weise sein Wasserzerse-
 zungsvermögen zu nehmen, was, wie es scheint, durch eine Amalgamation seiner Oberfläche nur unvollkommen bewirkt wird; oder endlich 3) für das Zink ein anderes,

1) Die *Intensität* desselben steht dagegen bekanntlich zu der Gröfse der Querschnitte im umgekehrten Verhältnisse.

mindestens gleich positives und mit dem Wasserzersetzungsvermögen entweder gar nicht oder doch nicht in höherem Grade begabtes Metall in Anwendung zu bringen. In allen Fällen hat man indessen einen flüssigen Leiter zu wählen, welcher das elektrisch gebildete Oxyd rasch fortzuschaffen vermag.

Z u s ä t z e.

I. Wenn Unterschiede in der Gröfse der Berührungsflächen heterogener Körper überhaupt elektrische Ströme zu erzeugen vermöchten, so müfste es auch wirksame zweigliedrige elektrische Ketten geben. Ueber die gänzliche Wirkungslosigkeit aller, namentlich auch der aus einem Metalle und einer Flüssigkeit bestehenden wahrhaft zweigliedrigen Ketten aber, d. h. solcher, in denen zwischen den beiden Berührungsstellen des Metalls mit dem flüssigen Leiter kein anderer Unterschied, als ein Unterschied in den Gröfsen der Berührungsflächen stattfindet, habe ich mich in meiner mehrerwähnten Schrift (S. 122) bereits ausführlich ausgesprochen. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes habe ich indessen auch mit den im Vorigen angegebenen Hilfsmitteln einige darauf bezügliche Versuche angestellt, und zu dem Zwecke in dem Zersetzungsapparate einen Kupferdraht und einen Zinkdraht, beide mit den gleichnamigen Metallen der Kette verbunden, angewandt, so dafs hier zwei zweigliedrige Ketten, eine von Zink und eine von Kupfer, gebildet waren, deren Wirkungen sich, wegen der Richtung in den stattfindenden elektrischen Erregungen, hätten summiren müssen. Das Resultat von vier verschiedenen Versuchen war aber, dafs der Zinkdraht in dem Zersetzungsapparate, im offenen und im geschlossenen Zustande des Leitungsbogens, völlig gleiche Mengen Gas in gleichen Zeiten lieferte, nämlich 12 Kubikcentimeter in beziehungsweise $17\frac{1}{4}$ und $17\frac{1}{6}$ Minuten.

II. Da die Sinusbussole bei galvanometrischen Versuchen künftig häufiger in Anwendung kommen dürfte, so wird es nicht unzuweckmäfsig seyn, über diesen schätzbaren Apparat hier noch einige Bemerkungen mitzuthellen.

Zuvörderst leuchtet von selbst ein, dafs eine concentrische Anbringung des auf der Kreisalhidade beweglichen (einfachen oder multiplicatorisch gewundenen) Leitdrahts ¹⁾ und der mit demselben verbundenen Magnetnadel ganz unnöthig ist, indem eine Excentricität dieser Art in allen vorkommenden Lagen dieselbe bleibt, und daher auf die Messungen keinen Einflufs ausüben kann, da der Erdmagnetismus den Polen der Nadel in jede Lage folgt. Es bedarf jedoch der Untersuchung, in wiefern die constante Stellung der Nadel gegen den Leitdraht auf die Messungen etwa einwirken möge. Ist CA (Taf. V Fig. 9) die Richtung des magnetischen Meridians, CB die Stellung des auf die Magnetnadel wirkenden Leitdrahts, CD die Richtung der magnetischen Axe der Nadel in der Gleichgewichtslage und zugleich das Maafs der Mittelkraft, durch welche die Nadel in dieser Lage erhalten wird, so müssen wir, um die Componenten zu bekommen, von D aus senkrecht gegen CB (übereinstimmend mit der Richtung der vom Leitdrahte ausgehenden Wirkung) die Linie DA ziehen, und haben dann für die dadurch fixirten Componenten CA und DA , von denen die erste die Kraft des Erdmagnetismus E , die letzte die Kraft des Leitdrahts Q (d. h. die Gröfse des elektrischen Stromes) vorstellt, die Relation:

$$\frac{DA}{CA} = \frac{Q}{E} = \frac{\sin \alpha}{\sin \gamma}.$$

Nun ist $\gamma = 90^\circ - \beta$ und $\sin(90^\circ - \beta) = \cos \beta$; folglich ist, wenn wir dazu $E = 1$ annehmen:

$$Q = \frac{\sin \alpha}{\cos \beta}.$$

1) Bei meiner Bussole schwebt die Magnetnadel über einem einfachen Kupferstreifen, dessen Enden sich in Quecksilberrinnen bewegen.

Um daher aus einer Messung mit der Sinusbussole die Stromgröße in einem geschlossenen galvanischen Systeme (bezogen auf die Kraft des Erdmagnetismus als Einheit) abzuleiten, muß man den Sinus des Winkels, welchen die abgelenkte Nadel mit dem magnetischen Meridiane macht, durch den Cosinus des Winkels dividiren, welchen sie mit der magnetischen Axe des Leitdrahts bildet. Ist dieser letztere Winkel sehr klein, so kann man unbedenklich $Q = \sin \alpha$ setzen; auch bei einer größeren Ausdehnung jenes Winkels kommt derselbe nur für *absolute* Bestimmungen in Betracht; das *gegenseitige Verhältniß* mehrerer Stromgrößen wird, da der Factor $\frac{1}{\cos \beta}$ constant ist, durch die Größe des Winkels β nicht afficirt. Man wird übrigens nicht leicht in den Fall kommen, diesem Winkel eine zu berücksichtigende Größe zu geben.

Die Figur stellt den Fall vor, wo die magnetische Axe der Magnetnadel und die magnetische Axe des Leitdrahts in einer senkrechten Ebene liegen, wenn der Winkel $\beta = 0$ ist. Liegen in diesem Falle die beiden genannten Axen in verschiedenen, einander parallelen senkrechten Ebenen, so kann auch diese Abweichung, da sie in allen zu messenden Lagen der Nadel dieselbe ist, keinen Fehler in die Messungen bringen.

Eine besondere Berücksichtigung verdient indessen die mit der Entfernung der Nadelpole von dem Leitdrahte verknüpfte (bis jetzt unbeachtet gebliebene) Abnahme der Stärke seiner Wirkung auf jene. Befindet sich nämlich die magnetische Axe der Nadel in deren Gleichgewichtslage genau in der senkrechten Ebene der magnetischen Axe des Leitdrahts, so wird bei der geringsten Entfernung der Nadelpole aus dieser Ebene die Wirkung des Leitdrahts auf dieselben vermindert; der Erdmagnetismus aber wirkt in allen den Lagen, in wel-

che die Nadel kommen kann, mit gleicher Kraft und in gleicher Richtung auf ihre Pole. Entfernen sich daher diese letzteren aus der angenommenen Gleichgewichtslage nach der Seite hin, nach welcher der Erdmagnetismus sie zu drehen strebt, so erlangt dieser sofort ein Uebergewicht, und die Nadel kehrt dann in jene Lage nicht zurück, sondern bewegt sich in derselben Richtung weiter fort, und nimmt eine von dem magnetischen Meridiane weniger abweichende Gleichgewichtslage an. Diese letztere ist daher die eigentlich stabile, die erstere dagegen eine labile. Hieraus ergibt sich, daß es in der Praxis sogar nothwendig wird, die constante Lage der Nadel so zu wählen, daß ihre magnetische Axe mit der magnetischen Axe des Leitdrahts einen kleinen Winkel nach der Seite hin mache, nach welcher ihre Ablenkung durch den Leitdraht erfolgt; auch wird der Gebrauch des Instruments dadurch erleichtert, daß man der Nadel nur einen beschränkten Schwingungsraum giebt. Es leuchtet von selbst ein, daß es ebenfalls auf der entgegengesetzten Seite des Leitdrahts eine labile Gleichgewichtslage der Nadel CD' geben müsse, welche eine Stromgröße AD' , vermehrt um eine, die Entfernung der Nordpole von der magnetischen Axe des Leitdrahts compensirende Größe entspricht; diese wird aber durch den Versuch kaum aufzufinden seyn.

Wendet man diese Betrachtungen auf die Tangenbussole an, so findet sich, daß dieses Instrument nur in zwei Fällen, nämlich entweder 1) wenn der Abstand der Magnetenadel von dem wirksamen Leitdrahte so groß ist, daß die Entfernungen ihrer Pole von demselben in ihren verschiedenen Lagen als merklich gleich angesehen werden können; oder 2) wenn man den Polen der Nadel mit dem Leitdrahte in solcher Weise folgt, daß die verschiedenen Lagen des letzteren einander genau parallel bleiben, — eine hinreichende Genauigkeit gewähren

kann. Das Erstere ist annähernd bei Pouillet's Versuchen ¹⁾, in welchen der Leitungskreis 41,2 Centimeter im Durchmesser, die in dessen Mittelpunkte aufgehängte Nadel aber nur 5 bis 6 Centimeter in der Länge hatte, der Fall gewesen; das Letztere ist (in der Ausführung jedoch nicht ohne große Schwierigkeiten) dadurch zu bewerkstelligen, daß man einen geradlinigen Leitdraht in der Mitte zerschneidet, und die dadurch entstandenen beiden Enden a und a' (Taf. V Fig. 10) in mit Quecksilber gefüllten doppelt gebogenen Rinnen bb' und cc' sich bewegen läßt. Alles erwogen, wird jedoch die Sinusbussole vor der Tangentenbussole den Vorzug behaupten ²⁾.

IV. *Darstellung eines neuen Verfahrens, Abdrücke von Medaillen und ähnlichen Gegenständen in metallischem Kupfer durch Druck hervorzubringen; von G. Osann.*

(Vorgetragen in der ersten allgemeinen Sitzung der achtzehnten Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte in Erlangen.)

Eine zufällige Beobachtung, welche ich im Jahr 1830 bei meiner Untersuchung über die Atomgewichte (Siehe Kastner's Archiv, Bd. IV S. 3) an, mit Wasserstoffgas reducirtem Kupfer machte, hat mich zur Erfindung dieser neuen technischen Kunst geführt. Ich hatte damals die Bemerkung gemacht, daß Kupferoxyd mit Wasserstoffgas reducirt ein äußerst feines, leicht zusammendrückbares Pulver giebt, und daß dies so erhaltene Kupferpulver durch Hitze so zusammensintert, daß es die

1) Diese Annalen, Bd. XXXXII S. 283.

2) Vergl. Hrn. Poggendorff's Bemerkungen, Ann. Bd. L S. 504.