**V. Ueber die Versuche des Hrn. Fr. Exner
zur Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches;
von V. A. Julius.**

Prof. Fr. Exner¹⁾ hat eine Reihe von zwölf Versuchen publicirt, von welchen jeder den Beweis liefern soll, dass beim Contact heterogener Metalle keine Electricitätserregung stattfindet. Ich will mich bemühen, darzuthun, dass kein einziger dieser Versuche im Widerspruche steht mit der Hypothese der Electricitätserregung beim Contact, und dass sie selbst viel einfacher zu erklären sind, wenn man diese Hypothese annimmt, als wenn man jede Electricitätserregung chemischer Wirkung zuschreibt.

Exner verwendet ein Branly'sches Quadrantenelectrometer, dessen Quadrantenpaare mit den beiden Polen einer Zamboni'schen Säule in Verbindung sind. Die Nadel ist von Aluminium und wird durch eine Leitung mit dem zu untersuchenden Körper in Contact gesetzt. Um die Nadel abzuleiten, wird sie mit den Röhren der Gasleitung oder mit den Röhren der Wasserleitung verbunden.

Ich möchte zuerst bezüglich der Weise, wie man der Nadel ihre normale Lage gibt, eine meiner Ansicht nach wichtige Bemerkung machen. Die Nadel ist an einem feinen Drahte aufgehängt; wenn sich die Nadel nach ihrer Verbindung mit der Erde nicht gerade mit ihrer Längsaxe über eine Scheidungslinie der Quadrantenplatte stellt, wird der Draht so tordirt, dass sie diese Lage einnimmt. Selbst wenn die Nadel nach ihrer Verbindung mit der Erde nicht das Potential Null hat, wird sie durch den tordirten Draht in dieser Stellung gehalten. Die Ausschläge der Nadel sind alsdann innerhalb bestimmter Grenzen proportional den Potentialänderungen, welchen die Nadel unterworfen ist.

Exner nimmt ein Stück Zink in die Hand und berührt damit die Electrometernadel; die Nadel gibt einen Ausschlag. Dieser wird der Wirkung des galvanischen Elementes zuge-

1) Exner, Wien. Ber. 81. p. 1220. 1880.

schrieben, das durch das Metall und die Feuchtigkeit der Hand gebildet wird. Wird hingegen die Nadel metallisch mit der Erde verbunden (durch die Gas- oder die Wasserleitung) so erhält man keinen Ausschlag.

Später macht Exner¹⁾, veranlasst durch den ersten Versuch, den ich sofort behandeln werde, darauf aufmerksam, dass man genöthigt ist, entweder anzunehmen, dass alle Metalle — ob miteinander in Berührung oder nicht — dasselbe Potential haben, oder dass ein Metall in metallischer Verbindung mit der Erde ein bestimmtes, für das Metall eigenthümliches Potential erhält. Mit anderen Worten, man ist genöthigt anzunehmen, dass bei Berührung zweier heterogener Metalle keine Electricitätserregung stattfindet, oder dass die Erde ein Glied der Spannungsreihe ist. Exner selbst meint, dass diese letzte Annahme nicht so unwahrscheinlich ist, als sie auf den ersten Blick scheint, insofern eine metallische Leitung, z. B. eine Gasleitung wohl von feuchten Theilen der Erde umgeben ist, aber doch auch im Contact mit trockenen Theilen sich befindet.

Diese Hypothese, dass die Erde ein Glied der Spannungsreihe ist, und dass jedes Metall in metallischer Leitung mit der Erde ein bestimmtes, für das Metall eigenthümliches Potential erhält, voraussetzend, werde ich zeigen, dass alle Versuche von Exner ihre Erklärung in der Contacttheorie finden, und dass Exner mit Unrecht die Folgerung macht, dass keine Electricitätserregung bei Contact entsteht.

Wenn im Folgenden die Rede ist von Ableitung zur Erde, verstehe ich hierunter immer eine metallische Ableitung. Erhält ein Stück Aluminium, das mit der Erde in Verbindung ist, das Potential a , ein Stück Zink unter denselben Umständen das Potential z , ein Stück Kupfer das Potential c , so ist bei Berührung die Potentialdifferenz zwischen Aluminium und Zink $a - z$, zwischen Zink und Kupfer $z - c$, u. s. w.

Die Electrometernadel wird zur Erde abgeleitet und hat deshalb das Potential a ; durch Torsion wird der Nadel mit

1) Exner, a. a. O. p. 1224.

dem Potential a die normale Lage gegeben. Bringt man nun die Nadel mit der eisernen Gasleitung oder mit der bleiernen Wasserleitung in Berührung, so verändert sich ihr Potential nicht, und sie bleibt in ihrer Lage.

Versuch I. Zwei Bleche, das eine von Kupfer, das andere von Zink, jedes mit 4600 qcm Oberfläche, werden isolirt aufgestellt und zur Erde abgeleitet. Bei Berührung des einen oder des anderen mit der Nadel wird kein Ausschlag erhalten. Nun wird das Kupferblech mit dem positiven Pole eines Daniell'schen Elementes verbunden, während der negative Pol zur Erde abgeleitet ist. Wird dann die Verbindung zwischen dem positiven Pole und dem Kupferbleche aufgehoben und mit dem Bleche die Electrometernadel berührt, so hat man einen Ausschlag von 27 Scalentheilen. Wird das Kupferblech mit dem negativen Pole des Elementes verbunden, während der positive Pol abgeleitet ist, so gibt die Berührung mit der Electrometernadel den Ausschlag -27 Sc. Vom Standpunkte der Contacttheorie glaubt Exner hieraus folgende Gleichung ableiten zu können:

$$\text{Zn} | \text{F} + \text{F} | \text{Cu} = - \text{Cu} | \text{F} - \text{F} | \text{Zn} - \text{Zn} | \text{Cu},$$

oder: $\text{Zn} | \text{Cu} = 0.$

Hier bedeutet F die Flüssigkeiten des Elementes, indem man die Wirkung der Flüssigkeiten untereinander vernachlässigt.

Nach meiner Auffassung ist das Potential des Kupferbleches, wenn es mit dem positiven Pole in Berührung gebracht ist:

$$A = z + \text{F} | \text{Zn} + \text{Cu} | \text{F};$$

und das Potential des Kupferbleches, wenn es mit dem negativen Pole in Verbindung gesetzt ist:

$$A' = c + \text{F} | \text{Cu} + \text{Zn} | \text{F} + c - z;$$

somit: $A' = -A + 2c.$

Bringt man das Kupferblech, das das Potential A hat, in Berührung mit der Electrometernadel, so wird sein Potential $A - y$, und das Potential der Nadel $a + x$. Nennt man die Capacität des Kupferbleches k , die Nadel k' , so hat man:

$$k'(a + x) + k(A - y) = k'a + kA \quad \text{oder} \quad k'x = ky.$$

Ferner: $a + x - (A - y) = a - c,$

somit: $x = \frac{k}{k+k'}(A - c).$

Verbindet man das Kupferblech mit dem Potential A' mit der Nadel, so wird die Potentialänderung der Nadel:

$$x' = \frac{k}{k+k'}(A' - c) = -x.$$

Die Potentialänderungen der Nadel sind in beiden Fällen von derselben Grösse, aber entgegengesetzt dem Zeichen nach; die Ausschläge der Nadel müssen nun auch von derselben Grösse und von entgegengesetzten Richtungen sein.

Versuch II. Exner verbindet den negativen Pol eines Daniell'schen Elementes mit der Erde; den positiven mit der Electrometernadel; man erhält den Ausschlag 24,6 Sc. Ein zweites Daniell'sches Element gibt ebenso den Ausschlag 24,5 Sc. Vereinigt man die Elemente hintereinander, wird der negative Pol dieser Batterie abgeleitet, die Nadel mit dem positiven berührt, so ist der Ausschlag 49,0 Sc. Wenn E die Erde vorstellt, so meint Exner, dass die Contacttheorie folgende Gleichungen gibt:

$$E \text{ Zn} + \text{Zn} | F + F | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{Al} = A.$$

und:

$$E \text{ Zn} + \text{Zn} | F + F | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{Zn} + \text{Zn} | F + F | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{Al} = 2A,$$

$$\text{oder: } \text{Cu} | \text{Zn} = E | \text{Zn} + \text{Cu} | \text{Al},$$

$$\text{oder: } E | \text{Zn} + \text{Zn} | \text{Al} = 0.$$

Diese Gleichung würde auch gelten, wenn die Nadel nicht von Aluminium, sondern von Kupfer wäre; man hat darum auch: $E | \text{Zn} + \text{Zn} | \text{Cu} = 0.$

Und somit $\text{Al} | \text{Cu} = 0$; d. h. es gibt keine Potentialdifferenz bei Contact zweier Metalle.

Nach meiner Auffassung wird nach Berührung mit dem positiven Pole von einem Daniell'schen Elemente das Potential der Electrometernadel:

$$A = z + F | \text{Zn} + \text{Cu} | F + a - c.$$

Und ebenso bei Verwendung zweier Elemente:

$$A' = z + F | \text{Zn} + \text{Cu} | F + z - c + F | \text{Zn} + \text{Cu} | F + a - c.$$

Die Potentialänderung der Nadel im ersten Falle ist $A - a$; die Potentialänderung im zweiten Falle $A' - a$. Nun ist:

$$A' - a = 2(A - a).$$

Der Ausschlag der Nadel muss daher im zweiten Falle die doppelte Grösse haben.

Versuch III. Eine Zinkplatte und eine Kupferplatte bilden einen Luftcondensator; sie werden auf constanter Distanz von einander gehalten. Es wird die Electrometernadel mit der Kupferplatte verbunden und zur Erde abgeleitet; der Condensator wird in sich metallisch geschlossen, während die Verbindung mit der Erde besteht. Die Nadel bleibt in ihrer normalen Lage. Die Verbindung mit der Erde wird aufgehoben.

Nun wird der positive Pol eines Daniell'schen Elementes zur Erde abgeleitet, der negative Pol wird mit der Zinkplatte des Condensators verbunden. Hierdurch ändert sich das Potential der Zinkplatte, ebenso das der Kupferplatte und das der Nadel. Der Ausschlag beträgt -20 Sc. Hierauf wird, ohne an der Plattendistanz etwas zu ändern, der Versuch wiederholt; aber nun wird die Zinkplatte mit der Nadel verbunden und die Kupferplatte mit dem negativen Pole des Elementes berührt. Der Ausschlag der Nadel ist wieder -20 Sc. Aus dem ersten Theile dieses Versuches folgert Exner:

$$E|Cu + Cu|F + F|Zn = A;$$

und aus dem zweiten Theile:

$$E|Cu + Cu|F + F|Zn + Zn|Cu = A,$$

somit:

$$Zn|Cu = 0.$$

Nach meiner Auffassung ist die Sache die folgende. Ursprünglich hat in beiden Theilen des Versuches die Nadel das Potential a , die Kupferplatte das Potential c und die Zinkplatte das Potential z . Im ersten Falle wird das Potential der Zinkplatte $P = c + F|Cu + Zn|F$; folglich ist die Potentialänderung der Zinkplatte $P - z$, die der Kupferplatte und hiermit die der Nadel $q(P - z)$, wenn q ein gewisser Factor ist. Im zweiten Falle wird das Potential der Kupferplatte $P' = c + F|Cu + Zn|F + c - z = P + c - z$; folglich ist die Potentialänderung der Kupferplatte $P' - c = P - z$, die der Zinkplatte und der Nadel $q(P - z)$. Die Ausschläge müssen daher in beiden Fällen gleich sein.

Versuch IV. Derselbe Condensator wird verwendet. Leitet man den positiven Pol des Daniell'schen Elementes zur Erde, bringt man den negativen Pol in Berührung mit der Zinkplatte des Condensators (welcher vorher derselben Manipulation unterworfen war, wie im vorhergehenden Versuche), so gibt die Electrometernadel, welche in Verbindung ist mit der Kupferplatte des Condensators, den Ausschlag -20.1 Sc. Wird dagegen der negative Pol mit der Erde verbunden und der positive mit der Kupferplatte des Condensators, so gibt die jetzt mit der Zinkplatte verbundene Nadel den Ausschlag $+20$ Sc. Exner meint, dass die Contacttheorie genöthigt ist, hieraus zu folgern:

$$E|Cu + Cu|F + F|Zn = -A$$

und: $E|Zn + Zn|F + F|Cu = +A$

woher: $E|Cu + E|Zn = 0.$

Diese Gleichung kann nur bestehen, wenn die Erde in der Spannungsreihe genau in der Mitte zwischen Zink und Kupfer steht, oder wenn die Werthe $E|Cu$ und $E|Zn$ beide gleich Null sind. Exner glaubt das letztere.

Nach meiner Meinung hat in beiden Fällen ursprünglich die Nadel das Potential a , die Kupferplatte das Potential c , die Zinkplatte das Potential z . Im ersteren Falle bekommt die Zinkplatte das Potential $P = c + F|Cu + Zn|F$. Die Potentialänderung der Zinkplatte ist daher $P - z$, die der Kupferplatte und der Electrometernadel $q(P - z)$. Im zweiten Falle wird das Potential der Kupferplatte $P' = z + F|Zn + Cu|F$. Die Potentialänderung der Kupferplatte ist $P' - c$, die der Zinkplatte und der Nadel $q(P' - c)$. Weil $P' = -P + c + z$, ist $q(P' - c) = -q(P - z)$, und müssen die Ausschläge in beiden Fällen dieselbe Grösse, aber entgegengesetzte Richtungen haben.

Versuch V. Zwei Zinkplatten bilden einen Condensator. Beide Platten werden vorher abgeleitet. Die eine Zinkplatte wird mit der Electrometernadel verbunden, die andere mit dem positiven Pole eines Daniell'schen Elementes berührt, während der negative Pol in Verbindung mit der Erde ist. Die Nadel zeigt den Ausschlag 18 Sc. Darauf wird der Versuch wiederholt, aber nun ist der positive Pol

zur Erde abgeleitet und wird die Zinkplatte des Condensators mit dem negativen Pole berührt. Die Nadel gibt den Ausschlag $-18,2$ Sc. Hieraus folgert Exner:

$$E|Zn + Zn|F + F|Cu + Cu|Zn = +A$$

und: $E|Cu + Cu|F + F|Zn = -A,$

somit: $E|Zn + E|Cu + Cu|Zn = 0.$

Verwendet man zwei Kupferplatten als Condensator, so erhält man ebenso:

$$E|Cu + E|Zn + Zn|Cu = 0,$$

woraus: $Zn|Cu = 0.$

Nach meiner Vorstellung haben die beiden Zinkplatten ursprünglich das Potential z in beiden Fällen. Im ersten Falle bekommt die Zinkplatte, welche mit dem positiven Pole des Elementes berührt wird, das Potential $P = z + F|Zn + Cu|F + z - c$. Die Potentialänderung dieser Platte ist $P - z$, die der anderen Platte und der Electrometernadel $q(P - z)$. Im zweiten Falle bekommt die Zinkplatte, welche mit dem negativen Pole des Elementes in Berührung gebracht wird, das Potential $P' = c + F|Cu + Zn|F$. Die Potentialänderung der Platte ist jetzt $P' - z$, die der anderen Platte und der Nadel $q(P' - z)$. Weil $P' = -P + 2z$, ist $q(P - z) = -q(P' - z)$. Die Ausschläge müssen demnach dieselbe Grösse, aber entgegengesetzte Zeichen haben.

Versuch VI. Hierdurch will Exner unwiderleglich zeigen, dass der Contact keinen Einfluss hat auf die Electricitätserregung, welche wir bei Berührung zweier Metalle wahrnehmen. Eine Zinkplatte wird isolirt und horizontal aufgestellt; ihr kann eine Kupferplatte genähert werden. Beide Platten sind vorher abgeleitet; dann wird die Kupferplatte, welche mit der Electrometernadel in Verbindung ist, der Zinkplatte bis auf eine gewisse Distanz genähert, ohne dass dabei die Platten einander berühren. Die Nadel gibt den Ausschlag 9 Sc. Exner schreibt diese Erscheinung der positiven Oxydschicht zu, welche die Zinkplatte bedeckt und die neutrale Flüssigkeit in der Kupferplatte scheidet.

Nach meiner Vorstellung hat die Zinkplatte ursprünglich das Potential z , die Kupferplatte das Potential c , die Electrometernadel das Potential a , während $z > c$. Wird

nun die Zinkplatte der Kupferplatte genähert, so steigt das Potential der Kupferplatte, wie das Potential der Nadel; die Nadel muss einen Ausschlag geben.

Versuch VII. Dieser Versuch ist eine Modification des vorigen. Eine Zinkplatte ist isolirt aufgestellt, nachdem sie zur Erde abgeleitet worden ist. Eine Kupferplatte wird der Zinkplatte bis auf eine bestimmte Distanz genähert und abgeleitet. Die Verbindung zwischen Erde und Kupferplatte wird aufgehoben, die Kupferplatte von der Zinkplatte entfernt und in Berührung mit der Electrometernadel gebracht; die Nadel zeigt den Ausschlag $-6,0$ Sc. Darnach wird die Kupferplatte wieder der Zinkplatte gegenüber gestellt, die Kupferplatte wird abgeleitet, die Verbindung zwischen Kupferplatte und Erde aufgehoben, und die Zinkplatte abgeleitet; dann wird wieder die Zinkplatte isolirt und die Kupferplatte zum zweiten mal abgeleitet. Wenn man nun nach diesen zwei Ableitungen der Kupferplatte (mit einer dazwischenliegenden Ableitung der Zinkplatte) die Electrometernadel mit der Kupferplatte berührt, erhält man den Ausschlag $-11,0$ Sc. So fährt Exner fort mit drei Ableitungen der Kupferplatte (und zwei dazwischenliegenden Ableitungen der Zinkplatte) u. s. w. Als Resultat gibt Exner die folgende Tabelle:

Ableitungen	Ausschlag	Ableitungen	Ausschlag
1	$-6,0$	9	$-32,5$
2	$-11,0$	10	$-33,5$
3	$-15,5$	12	$-35,0$
4	$-18,5$	15	$-40,0$
5	$-24,5$	20	$-42,0$
6	$-27,5$	25	$-42,0$
7	$-29,5$	30	$-42,0$
8	$-31,0$		

Nach directer metallischer Schliessung des Condensators gibt die Kupferplatte der Nadel den Ausschlag $-42,0$.

Dieser Versuch ist sehr merkwürdig und wird allen Vertretern der Contacttheorie willkommen sein. Nach meiner Vorstellung hat die Zinkplatte ursprünglich das Potential z ; nennt man die Capacität der Zinkplatte k , und h die Electricitätsmenge, welche ursprünglich auf der Zinkplatte sich befindet, so ist $h = k z$.

Jetzt wird die Kupferplatte der Zinkplatte genähert und zur Erde abgeleitet; ihr Potential bleibt daher c . Setzt man voraus, dass eine Electricitätsmenge h auf der Zinkplatte in Vereinigung mit einer Menge $-qh$ auf der Kupferplatte das Potential Null an die Kupferplatte gibt, so wird man, wenn die Capacität der Kupferplatte k' ist, nach der ersten Ableitung auf der Kupferplatte eine Electricitätsmenge finden:

$$\eta_1 = -qh + k'c = -qh + h',$$

wenn man $k'c = h'$ stellt.

Wird nun die Kupferplatte isolirt und die Zinkplatte abgeleitet, so bekommt die Zinkplatte das Potential z und eine Electricitätsmenge $-q\eta_1 + h = q^2h - qh' + h$. Fährt man auf diese Weise fort, so hat man nach der n -ten Ableitung der Kupferplatte auf dieser eine Electricitätsmenge:

$$\eta_n = \frac{1 - q^{2n}}{1 - q^2} (-qh + h').$$

Entfernt man jetzt die Kupferplatte von der Zinkplatte, so wird das Potential der Kupferplatte η_n/k' ; berührt man mit ihr die Electrometernadel, deren Capacität k'' sein möge, so findet man ganz ähnlich wie beim Versuch I, dass die Potentialänderung der Nadel beträgt:

$$x_n = \frac{k'}{k' - k''} k'' \left(\frac{\eta_n}{k'} - c \right) \quad \text{oder:} \\ (1) \quad x_n = \frac{1 - q^{2n}}{1 - q^2} \frac{(-qh + h') - h'}{k' + k''}.$$

Wird n grösser und grösser, so nähert sich x_n zu:

$$(2) \quad x_\infty = \frac{q}{1 - q^2} \frac{-h + qh'}{k' + k''}.$$

Bei directer Schliessung des Condensators wird die Ladung der Kupferplatte, welche dann das Potential c hält, $h' - qh + q^2h' - q^3h + \text{u. s. w.}$, oder $(-qh + h')/(1 - q^2)$, und bei Berührung mit dieser Platte erleidet die Electrometernadel die Potentialänderung:

$$\frac{q}{1 - q^2} \frac{-h + qh'}{k' + k''}.$$

In dieser Weise glaube ich, dass man den Versuch VII zu erklären hat. Aber dieser Versuch veranlasst mich zu einer weiteren Entwicklung. Setzt man voraus, dass die Kupferplatte und die Zinkplatte dieselbe Capacität haben, und dass also $k' = k$, dann wird $h = (z/c)h'$, und Gleichung (1) geht über in:

$$(3) \quad x_n = \frac{-\frac{z}{c} q (1 - q^{2n}) + q^2 (1 - q^{2n-2})}{1 - q^2} \cdot \frac{h'}{k' + k''}.$$

Erwägt man, dass der Ausschlag der Nadel ihrer Potentialänderung proportional gesetzt werden kann, nennt man D_a, D_b und D_c die Ausschläge, welche die Nadel gibt, resp. nach der a -, b - und c ten Ableitung der Kupferplatte, so hat man:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\frac{z}{c} q (1 - q^{2a}) - q^2 + q^{2a}}{D_a} = \frac{\frac{z}{c} q (1 - q^{2b}) - q^2 + q^{2b}}{D_b} \\ \qquad \qquad \qquad = \frac{\frac{z}{c} q (1 - q^{2e}) - q^2 + q^{2e}}{D_c} \end{array} \right.$$

Weil q nicht $= 1$ sein kann, lässt sich aus (4) folgern:

$$(5) \quad (D_b - D_c) q^{2a} + (D_c - D_a) q^{2b} + (D_a - D_b) q^{2e} = 0.$$

Am einfachsten ist es, $b = a + 1$ und $e = a + 2$ zu wählen. dann ändert sich (5) in:

$$(6) \quad (D_{a+1} - D_a) q^2 + (D_a - D_{a+2}) q + (D_{a+2} - D_{a+1}) = 0$$

und weil q nicht $= 1$ sein kann, wird:

$$(7) \quad q = \frac{D_{a+2} - D_{a+1}}{D_{a+1} - D_a}.$$

Unterwirft man die citirten Ausschläge Exner's dieser Rechnung, so liefern die verschiedenen Beobachtungen keine übereinstimmenden Resultate. Hierfür können zwei Ursachen bestehen. Es ist möglich, dass die Capacität der Zinkplatte nicht der Capacität der Kupferplatte gleich gewesen ist; aber es ist auch denkbar, dass Exner, der nur das Bestehen dieser Erscheinung qualitativ zu beweisen suchte, nicht darauf hin gezielt hat, hier die grösstmögliche Genauigkeit zu erreichen. Indess hoffe ich, dass Exner diese Versuche mit Platten derselben Capacität zu wiederholen geneigt ist;

denn wenn einmal q aus (7) bestimmt ist, kann man durch (4) z/c finden. Da man $z - c$ kennt, würde man im Stande sein, sowohl z als c zu bestimmen und hiermit das Potential, welches ein Stück Zink durch metallische Verbindung mit der Erde bekommt, unter der Voraussetzung natürlich, dass das Potential der Erde unveränderlich ist.

Versuch VIII. Mit diesem Versuche beweist Exner, dass die Ladung der Condensatorplatten des vorhergehenden Versuchs schneller vor sich geht, wenn man die Zinkplatte in Verbindung setzt mit einem Zinkblech von 4600 qcm Oberfläche. Selbstverständlich ist auch diese Erscheinung sehr leicht von meinem Standpunkte aus zu erklären.

Versuch IX. Die Condensatoren A und B werden gebildet von den Platten 1, 2, 3 und 4; 1, 3 und 4 sind Kupferplatten, 2 ist eine Zinkplatte. A ist demnach ein Zink-Kupfer-Condensator, B ein Kupfer-Kupfer-Condensator. Die Platte 2 ist fortwährend abgeleitet. Vorher sind auch die Kupferplatten abgeleitet; dann wird 1 auf 2 gesetzt und 3 auf 4, ohne dass sie einander berühren.

Verbindet man nun momentan die Kupferplatten 1 und 3, so sind beide Condensatoren geladen. Entfernt man 1 von 2 und berührt man die Electrometernadel mit 1 so gibt diese den Ausschlag $-15,0$ Sc.; die Platte 3 zeigt die entsprechende positive Ladung.

Da kein Contact heterogener Metalle stattgefunden hat, meint Exner, dass die Contacttheorie keine Erklärung von dieser Erscheinung zu geben vermag. Dem ist nicht so. Die Zinkplatte hat das Potential z und behält dieses Potential bei; die Kupferplatten haben ursprünglich alle das Potential c , während $c < z$. Nähert man nun 2 der Platte 1, dann steigt das Potential von 1; neutrale Flüssigkeit wird in 1 geschieden, der positive Bestandtheil wird abgestossen und fließt theilweise auf 3, wenn 1 und 3 miteinander verbunden werden. Hebt man die Verbindung zwischen 1 und 3 auf, entfernt man 1 von der Platte 2, dann sinkt das Potential von 1 unter c ; bei Berührung mit der Electrometernadel sinkt das Potential der Nadel unter a , und man erhält einen Ausschlag.

Versuch X. Der Condensator *A* besteht aus den Zinkplatten 1 und 2, der Condensator *B* aus den Kupferplatten 3 und 4; 2 ist fortwährend abgeleitet; 1, 3 und 4 isolirt. Verbindet man 1 und 3, dann bewirkt keine der Platten 1 und 3 einen Ausschlag der Electrometernadel. Hier hat man, so meint Exner, Contact zwischen Zink und Kupfer, und keine Electricitätserregung.

Exner sagt nicht, ob die Platten 1, 3 und 4 abgeleitet worden sind, nachdem sie ihre Stellung als Condensatorplatten eingenommen hatten, oder vorher. Ich setze ersteres voraus. Dann haben beide Zinkplatten das Potential z , die beiden Kupferplatten das Potential c ; verbindet man jetzt die Zinkplatte 1 mit der Kupferplatte 3, so bleiben die Potentiale resp. z und c ; die Berührung der Platten mit der Electrometernadel kann zu keinem Ausschlage Veranlassung geben.

Versuch XI. Der Condensator *A* besteht aus den Zinkplatten 1 und 2, der Condensator *B* aus der Zinkplatte 3 und der Kupferplatte 4, der Condensator *C* aus den Kupferplatten 5 und 6. Die Zinkplatte 2 und die Kupferplatte 6 werden, wie ich glaube (denn Exner spricht nicht davon), fortwährend abgeleitet; ähnlich glaube ich, dass alle Platten, bevor sie ihre Stellungen als Condensatorplatten einnehmen, abgeleitet werden.

Bringt man sie auf ihren Platz, verbindet man 1 mit 3 und 4 mit 5; hebt man diese Verbindungen auf und berührt man die Electrometernadel mit der Kupferplatte 4, so erhält man den Ausschlag — 19,5 Sc. Hier hat man wieder Electricitätserregung ohne Berührung heterogener Metalle.

Die Erklärung, welche mir die richtige scheint, ist ganz übereinstimmend mit der Erklärung, welche ich vom Versuche IX gab; es ist unnöthig, sie zu wiederholen.

Versuch XII. Ueber diesen Versuch habe ich wenig zu sagen. Exner meint, wenn seine Theorie richtig ist, dass die Wirkung einer Zinkplatte sich dadurch nachahmen lässt, dass man eine nicht oxydirte Metallplatte mit einer dünnen Schicht einer isolirenden Substanz überzieht und

diese Schicht etwa durch Reibung electrisch macht. Aber dies ist auch der Fall, wenn meine Vorstellung richtig ist.

Noch wenige Worte über Exner's Theorie¹⁾ selbst. Ein Stück Zink wird von dem Sauerstoff der Atmosphäre oxydirt; das Metall wird negativ electrisch, die Oxydschicht positiv electrisch. Nur wenn eine bestimmte Potentialdifferenz $2E$ zwischen Metall und Oxydschicht erreicht ist, wird die chemische Energie, welche verloren geht, in Wärme umgesetzt. Das Stück Zink bekommt das Potential $-E$; die Oxydschicht das Potential $+E$. Bringt man mit dem Zink ein Stück Platin in Berührung, das neutral ist, weil es nicht von dem Sauerstoff angegriffen wird, so fliesst ein Theil der negativen Electricität vom Zink zum Platin; beide erhalten das Potential $-P$. Die positive Electricität der Oxydschicht fliesst nicht zum Platin, weil die Oxydschicht die Electricität gar nicht leitet. Da das Potential des Zinks $-P$ wird, sagt Exner, dass das freie Potential der Oxydschicht $E - P$ wird, und daher die Potentialdifferenz zwischen Platin und Oxydschicht E . Von freiem oder gebundenem Potential habe ich niemals gehört; überdies, wenn das Potential des Zinks von $-E$ bis $-P$ steigt und die Electricitätsmenge der Oxydschicht sich nicht ändert, muss nothwendig das Potential der Oxydschicht mitsteigen und kann unmöglich sinken.

Ueber das von Exner behauptete Factum, dass die Potentialdifferenz zwischen zwei Stücken Metall gemessen wird durch die halbe Differenz ihrer Verbrennungswärme, kann nur das Experiment entscheiden. Ich bemerke nur, dass die Messungen Exner's merklich abweichen von denen Kohlrausch's und anderer. Aber es ist gewiss, auch wenn das genannte Factum nicht angezweifelt werden kann, dass Exner's Erklärung unhaltbar ist.

Durch seine Versuche hat Exner zu zeigen gesucht, dass bei Contact zwischen Zink und Kupfer keine Electricitätserregung stattfindet. Bis jetzt war es allgemein als Factum erkannt, dass dies immer geschieht, und behandelte

1) Exner, Wien. Ber. 80. p. 307. 1879.

man nur die Frage, woher diese Electricität ihren Ursprung hatte. Wie kann Exner dieses Ausbleiben der Electricitätserregung erklären? Die Antwort wird von Exner selbst gegeben¹⁾; in diesen Fällen ist die Berührung der Metalle zu momentan, und dadurch die in dieser Zeit erzeugte Electricität zu gering, um einen merkbaren Effect hervorzubringen. Wie ich glaube bewiesen zu haben, weiss gerade die Contacttheorie von diesem scheinbaren Ausbleiben der Erregung vollständige Rechenschaft zu geben; aber nun hat Exner nachzuweisen, dass, wenn der Contact nicht momentan, aber von Dauer ist, auch die von ihm erwartete Electricitätserregung nicht ausbleibt.

Die Versuche Exner's sind nach meiner Ansicht von grösstem Interesse, erstens weil sie in vollster Uebereinstimmung mit der Contacttheorie stehen, und zweitens weil sie das bemerkenswerthe Factum ergeben haben, dass der Erde eine Stelle in der Spannungsreihe zukommt.

Breda, Februar 1881.

VI. *Die Bestimmung der Ueberführungszahlen der Ionen für Lithium- und Kohlensäureverbindungen; von J. Kuschel.*

(Auszug aus der Dissertation des Verf. Breslau 1881.)

Die Kenntniss der Ueberführungszahlen, besonders für verdünnte Lösungen, hat ein hohes Interesse gewonnen durch die Schlüsse, welche F. Kohlrausch²⁾ aus ihnen in Verbindung mit dem galvanischen Leistungsvermögen zieht. Nach Kohlrausch kommt jedem electrochemischen Elemente in verdünnter wässriger Lösung eine ganz bestimmte Beweglichkeit zu, gleichgültig, aus welcher Verbindung das Element electrolysirt wird. Um diese constanten Beweglichkeiten numerisch berechnen zu können, müssen von den ein-

1) Exner, Wien. Ber. 81. p. 1220. 1880.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 1 u. 145. 1879.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XIII.