I. *Ueber den Ursprung der elektromotorischen Kraft in der Daniell'schen Kette. Ein Beitrag zur Contacttheorie; von R. Kohlrausch.*

In meinem letzten Aufsatze über „die elektroskopischen Eigenschaften der geschlossenen Kette“ habe ich die Behauptung aufgestellt, dafs an der Bildung der Triebkraft einer Daniell'schen Kette die Berührung der Metalle durch die Flüssigkeiten einen bedeutenden Antheil nehme und den Beweis zu liefern versprochen, dafs dieser Antheil unverändert bei allen Strömen fortbesteht. Diesen Beweis will ich jetzt im §. 1. nachholen und dann im §. 2. einen Versuch mittheilen, die elektrischen Differenzen, welche zwischen den Körpern der genannten Kette, also zwischen Zink und Kupfer, Zink und Zinkvitriol, Kupfer und Kupfervitriol obwalten, einzeln nach demselben Mafsstabe zu messen. Auf die Resultate dieser Messungen bauend, kann ich dann im §. 3. versuchen, den Thatsachen, auf welche Hr. Buff (diese Ann. Bd. 73, S. 510) seine Ansicht stützt, dafs in der Daniell'schen Kette bei namhaften Strömen lediglich von dem elektrischen Unterschiede des metallischen Zinks und Kupfers die Triebkraft herrühre, eine andere Auslegung zu geben, womit die im §. 4. vorzulegenden Versuche zusammenhängen, welche zu beweisen scheinen, dafs in der aus Platin, Aetzkali und Salpetersäure gebildeten Becquerel'schen Kette nicht die elektrische Differenz zwischen den beiden Flüssigkeiten, sondern deren elektrischer Einflufs auf das Platin den Grund zur Elektricitätsbewegung abgebe.

§. 1. Die Daniell'sche Kette verdankt einen großen Theil ihrer Triebkraft auch bei starken Strömen der Berührung der Metalle durch die Flüssigkeiten.

Des Zusammenhanges wegen citire ich kurz das Ergebnis einiger Messungen aus meinem im Eingange angeführten Aufsätze.

a. Ein Condensator, welcher aus einer Zink- und einer Kupferplatte bestand, ward durch Verbindung dieser Platten mittelst eines Zinkdrahtes mit der elektrischen Differenz zwischen Zink und Kupfer, welche durch $\text{Zn}|\text{Cu}$ bezeichnet werden mag, geladen. Das Dellmann'sche Elektrometer lieferte für diese Ladung die Zahl 4,17.

b. Die Platten des Condensators wurden mit den gleichnamigen Metallen einer mit Kupfer- und Zinkvitriol erbauten einfachen und geöffneten Daniell'schen Kette verbunden, so daß eine Berührung heterogener Metalle nicht stattfand. Das Elektrometer zeigte für die Stärke dieser durch den Einfluß F der Flüssigkeiten allein hervorgebrachten Ladung die Zahl 4,48¹⁾.

c. Die Platten des Condensators wurden mit den ungleichnamigen Metallen derselben Kette verbunden. Die Ladung mußte jetzt aus $2(\text{Zn}|\text{Cu}) + F$ bestehen und das Instrument bestätigte diese Vermuthung mit hinreichender Genauigkeit und zwar in derselben Weise, die Kette mochte unmittelbar vorher geschlossen gewesen seyn oder länger geöffnet gestanden haben.

Hieruach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß man die Spannung an den Polen der offenen Daniell'schen Kette als eine Summe anzusehen hat, deren einer Summand die elektrische Differenz zwischen Zink und Kupfer ist, während der andere von dem elektrischen Einflusse F der Flüssigkeiten herrührt, welcher, wie sich später zeigen wird, dem Umstande zugeschrieben werden muß, daß die nega-

1) Um die Uebersichtlichkeit nicht zu stören, soll der versprochene Beweis, daß die im Gebrauche des Condensators liegenden Fehlerquellen das Verhältniß der Zahlen 4,17 und 4,48 nur unbedeutend afficiren können, in der zweiten Anmerkung zum §. 2. nachgeliefert werden.

tive Erregung des Zinks durch den Zinkvitriol weit größer ist als die des Kupfers durch den Kupfervitriol.

Es entsteht nun aber die Frage:

1) ob das, was hier von der elektroskopischen Spannung an den Polen der offenen Kette gesagt ist, ebenso von der elektromotorischen Kraft gültig sey, und wenn man dieses annehmen zu dürfen glaubt, ob

2) diese Kraft durch namhafte Ströme, also bei gehöriger Verkürzung der Kette unverändert fortbestehe?

Beide Fragen scheinen mir bejaht werden zu müssen.

Zu 1. A. Ich habe früher bewiesen (diese Ann. Bd. 75, S. 220), daß die elektromotorische Kraft verschiedener Ketten der elektroskopischen Spannung proportional ist, welche dieselben im Momente der Oeffnung an ihren Polen zeigen ¹⁾. Dadurch wird gewiß, daß die elektromotorische Kraft einer geschlossenen und die Spannung an den Polen der geöffneten Kette Ausflüsse von einer und derselben Grundkraft sind, und daß man, abgesehen davon, ob man mit den Anhängern der Contacttheorie diese Grundkraft in den elektrischen Differenzen der in der Kette sich berührenden Körper erblicken wolle, doch ihre Größe sowohl mit der Magnetnadel als mit dem Elektrometer zu messen und in den Rechnungen, sobald es sich um Vergleichen handelt, statt der elektromotorischen Kraft die Spannung an den Polen zu setzen berechtigt ist. In sofern ist also die elektromotorische Kraft mit der Spannung an den Polen gleichbedeutend; beide geben an verschiedenen Ketten ein vergleichbares Maas jener Grundkraft.

Daraus schon ist zu schliessen, daß wenn bei irgend einer Kette die Spannung der Pole auch noch im Momente der Oeffnung eine aus zwei bestimmten Summanden zusammengesetzte Größe ist, ebenfalls die Triebkraft eine aus zwei solchen Summanden zusammengesetzte Kraft seyn

1) Zu dem Ende wurde bei jeder von ihnen die elektromotorische Kraft durch die Wheatstone'sche Methode mit Hilfe der Magnetnadel gemessen, die Spannung an den Polen aber durch den Condensator in Verbindung mit dem Dellmann'schen Elektrometer.

werde. Dieses erhält eine Bestätigung durch das Folgende.

B. Bei meiner Untersuchung über die elektroskopischen Eigenschaften der geschlossenen Kette, welche in dem Hauptversuche an der Daniell'schen Kette angestellt wurde und eine vollkommene Bestätigung der Ohm'schen Theorie lieferte, sollte unter gewissen Umständen die Spannung u in verschiedenen Punkten der geschlossenen Kette zuerst direct gemessen und dann aus der reducirten Länge l der ganzen Kette, aus einer mit jenen Umständen zusammenhängenden Länge λ eines Theiles derselben und aus der Spannung k zwischen den Polen der geöffneten Kette berechnet werden. Wenn nun in der dazu benutzten Ohm'schen Formel $\frac{k\lambda}{l} = u$ für k die aus jenen beiden Summanden $\text{Zn}|\text{Cu}$ und F zusammengesetzte Gröfse der Spannung gesetzt werden mußte, um mit der directen Messung übereinstimmende Zahlen zu liefern, so ist das ein Beweis, dafs in der geschlossenen Kette dieselbe Grundkraft thätig war, welche in der offenen die Pole mit Electricität anfüllte. Dabei möge nur noch bemerkt werden, dafs das k der eben citirten Formel in der Ohm'schen Theorie sich in gar nichts von dem k unterscheidet, welches in der Formel für die Stromstärke $\frac{k}{l} = i$ figurirt und mit dem Namen der elektromotorischen Kraft oder der Triebkraft belegt wird.

Zu 2. Bei dem eben unter *B* angeführten Versuche war jedoch eine sehr lange Kette angewendet, mithin eine sehr geringe Stromstärke vorhanden, und es könnte nun die Frage aufgeworfen werden, ob bei wachsenden Strömen die Triebkraft entweder allmählig oder plötzlich geringer werde. Wir wissen von manchen Ketten, dafs sie die elektromotorische Kraft desto geringer finden lassen, je stärkere Ströme bei der Messung verwendet werden, doch zeigt sich diese Abnahme nur allmählig mit dem Wachsen der Stromstärke und nicht sprungweise, und ausserdem ist sie bei der Daniell'schen Kette, so viel ich weifs, bisher nicht bemerkt. Da es indessen möglich seyn könnte, dafs die

Triebkraft dieser Kette unter Anwendung so schwacher Ströme überhaupt noch gar nicht bestimmt und mit der bei namhaften Strömen gefundenen verglichen wäre, so unternahm ich folgenden Versuch, welcher, indem er eine neue Bestätigung der Ohm'schen Theorie liefert, nicht ohne Interesse seyn dürfte.

Nach Ohm's Theorie vertheilt sich die Spannung k der Pole einer geöffneten Kette so in der geschlossenen, daß der Unterschied u in der Spannung zweier Punkte des Schließungsbogens, welche die reducirte Länge λ zwischen sich haben, gefunden wird, wenn man das Product von λ durch die Länge l der ganzen Kette dividirt. Verkürzt man nun nach und nach dieses λ , indem man immer mehr Draht aus dem Schließungsbogen entfernt, bestimmt dabei jedesmal die Spannung u der beiden selben Punkte direct durch das Elektrometer, und giebt dann doch die Formel $\frac{k\lambda}{l} = u$ mit diesen Messungen übereinstimmende Resultate, so ist das ein Beweis, daß k , was nach dem Obigen die Triebkraft der Kette genannt werden darf, unverändert geblieben ist, daß also bei wachsenden Strömen der elektrische Einfluß F der Flüssigkeiten sich nicht vermindert hat.

Zu dem Versuche selbst bediente ich mich wieder eines aus Zink und Kupfer construirten Condensators. Die Kupferplatte blieb durch einen Kupferdraht mit der Erde in leitender Verbindung; die Zinkplatte ward nach der Ladung an dem Elektrometer geprüft. Zunächst wurden die Platten durch einen isolirten Zinkdraht verbunden, wodurch 4,18 für die GröÙe der elektrischen Differenz zwischen Zink und Kupfer vom Elektrometer angegeben wurde. Sollte dann nachher mit diesem Condensator die GröÙe irgend einer andern Elektrizitätsquelle gemessen werden, so war zu berücksichtigen, daß derselbe seiner Natur gemäß meistentheils eine positive Ladung von der GröÙe 4,18 enthalte, welche von dem Ergebnisse der Messung zu subtrahiren ist.

Die Zinktafel der Daniell'schen Kette bestand aus dem-

selben unreinen Metalle wie die eine Condensatorplatte, und war in Zinkvitriol getaucht. Beide Metalle der Kette trugen Quecksilbernäpfchen; das des Zinks blieb durch einen Kupferdraht nach der Erde abgeleitet, das des Kupfers konnte mit der Zinkplatte des Condensators verbunden werden. Die Enden des Schließungsbogens tauchten ebenfalls in diese Quecksilbernäpfchen, aus welchen sie Behufs der Oeffnung der Kette durch Hülfe einer Wippe ausgehoben werden konnten. Eingeschaltet waren in den Schließungsbogen ein Galvanometer und ein mit Neusilberdraht bezogenes Rheochord, und es war vorher durch Anwendung des Wheatstone'schen Differential-Widerstand-Messers ¹⁾ ausgemittelt, daß der Widerstand des Galvanometers 3,3 und der der sonstigen Verbindungsdrähte 3,6 Zoll des Neusilberdrahtes betrug.

Nachdem die Kette anderthalb Stunden geschlossen gewesen war, wurden die Flüssigkeiten erneuert. Nach der Wheatstone'schen Methode ²⁾ bestimmt, stellte sich der Widerstand des Elementes selbst gleich 127,7 Zoll des Neusilber-Mefsdrahtes heraus.

Die momentan geöffnete Kette gab, am Condensator geprüft, die Zahl 12,60, also für die wirkliche Spannung k an den Polen 8,42.

Von jetzt an blieb die Kette geschlossen und es wurde jedesmal die Ladung des Condensators gemessen, während succesiv 332,8; 129,6; 16 und 1,2 Zoll des Rheochords eingeschaltet waren. Bei einem dann noch folgenden Versuche wurden Rheochord und Galvanometer ausgeschlossen und die Verbindung der Quecksilbernäpfchen geschah durch die Drähte vom Widerstande 3,6 allein. Von den durch das Elektrometer erhaltenen Zahlen ward 4,18 subtrahirt und so entstanden die in der folgenden Tabelle enthaltenen Beobachtungen von u .

1) Diese Ann. Bd. 62, S. 535.

2) Diese Ann. Bd. 62, S. 526.

λ .	l .	u berechn. aus $u = \frac{k\lambda}{l}$.	u beobachtet.
339,7	467,4	6,12	6,14
136,5	264,2	4,35	4,48
22,9	150,6	1,28	1,42
8,1	135,8	0,50	0,58
3,6	131,3	0,22	0,26

Die Uebereinstimmung zwischen dem berechneten und dem beobachteten u ist in der Wirklichkeit gröfser als sie hier erscheint, weil ich der Einfachheit wegen die Rechnung nur roh hingestellt habe. Da aber vorauszusehen war, dafs sich die Kette während der etwa anderthalb Stunden dauernden Messungen rücksichtlich ihres Widerstandes und der Spannung verändern würde, so bestimmte ich diese beiden Elemente der Rechnung auch am Ende des Versuches und bemerkte ausserdem die Zeit jeder einzelnen Beobachtung. Führt ich dann die Rechnung unter der Voraussetzung aus, dafs die Veränderungen der Zeit proportional erfolgt seyen, so stellte sich das berechnete u günstiger heraus, nämlich in den Zahlen 6,20; 4,45; 1,33; 0,53 und 0,25.

Der Versuch hat also gezeigt, dafs innerhalb dieser Gränze der Ströme, von denen der stärkste namhaft genannt werden kann, indem er die Nadel einer gewöhnlichen Tangenteboussole schon um mehrere Grade abzulenken vermag, die Spannung an den Polen und, damit behaupte ich auch, die Triebkraft der Kette nicht abgenommen habe.

Ich hatte vorher denselben Versuch an einer Kette angestellt, welche statt des Zinkvitriols verdünnte Schwefelsäure enthält. Die Spannung an den Polen dieser Kette war, wie man das aus ihrer Triebkraft weifs, ein wenig geringer, nämlich statt 8,42 nur 8,04. Der Grund, weshalb ich nicht diesen Versuch mittheilte, liegt theils darin, dafs der Widerstand dieser Kette in der zu den Messungen erforderlichen Zeit zu sehr wuchs, theils darin, dafs das beobachtete u bei den bedeutenden Verkürzungen des Schlie-

lsungsbogens zu groß gegen das berechnete ausfiel, also statt der von Hrn. Buff vorausgesetzten Abnahme der Triebkraft eine Zunahme erscheinen liefs. Diefs lag jedoch blofs in den zur Verbindung benutzten Kleinschrauben, welche vorher nicht vollständig gereinigt waren, so dafs ich λ für kleiner hielt als es wirklich war. Sollten diese Versuche mit der äufsersten Genauigkeit angestellt werden, so ist es rathsam, die von Ohm angegebene Vorsicht zu gebrauchen, und die Verbindungen durch Quecksilber herzustellen, wobei man die Enden der Drähte mit Lack überzieht und nur den letzten Querschnitt amalgamirt.

§. 2. Vergleichung der elektrischen Differenz zwischen Zink und Kupfer mit den Differenzen zwischen diesen Metallen und einigen Flüssigkeiten.

Ich schreite nun zu den Versuchen, durch welchen die elektrischen Differenzen, welche zwischen den Körpern der Daniell'schen Kette obwalten, einzeln nach demselben Mafstabe bestimmt werden sollten, damit es möglich würde, das Spiel der Kräfte wenigstens in dieser Kette vollständig zu übersehen, bemerke aber zum Voraus, dafs die Messungen wegen besonderer Schwierigkeiten nur auf den Werth einer annähernden Richtigkeit Anspruch machen können und dafs ihnen eine Hypothese zum Grunde liegt, welche ich sogleich näher bezeichnen will.

Gesetzt, Zink würde von Zinkvitriol negativ mit freier Elektricität von der Spannung a erregt, Kupfer von Kupfervitriol ebenfalls negativ mit der geringeren Spannung b , die beiden Vitriole übten aber eine elektrische Einwirkung auf einander nicht aus, so nehme ich an, dafs bei einer Combination, in welcher diese Körper in der Reihe Zink, Zinkvitriol, Kupfervitriol, Kupfer sich berühren, der Unterschied der in beiden Metallen sich zeigenden freien Elektricitäten gleich $a - b$ sey. Es ist dasselbe Gesetz, welches man bei den Polarisationserscheinungen unter Anwendung einer Zersetzungszone, nur in etwas anderer Form, angenommen hat, indem man die Polarisation als eine Ge-

genkraft betrachtet, welche im Sinne eines Subtrahenden auftritt. Allgemein ausgedrückt würde die Hypothese so lauten: Berühren sich beliebig viele Leiter in einer Reihe, so besteht die durch die Berührung gebildete Elektrizität an den Enden dieser Reihe aus der algebraischen Summe der elektrischen Differenzen der sich berührenden Körper. Diese selbe Hypothese, welche für Metalle unbedingt gültig ist, wurde auch in anderen Fällen schon von so mancher Seite benutzt und bestätigt sich in allen Analogien so ohne Ausnahme am Condensator, daß ich sie ohne Bedenken anwenden zu können glaube.

a. Eine längere Reihe von Versuchen am Zink-Kupfercondensator stellte das Mittel der in §. 1 für $\text{Zn}|\text{Cu}$ und F gegebenen Zahlen genauer zu 4,17 und 4,51 fest. F besteht nun aus der Differenz der elektrischen Erregungen zwischen Zink und Zinkvitriol und zwischen Kupfer und Kupfervitriol, indem, wie sich nachher zeigen wird, die beiden Vitriole bei ihrer gegenseitigen Berührung sich ganz oder fast ganz neutral verhalten. Es kann also F durch $\text{Zn}|\text{Zn}\ddot{\text{S}} - \text{Cu}|\text{Cu}\ddot{\text{S}}$ vorgestellt werden, und so ist, weil hier derselbe Condensator gebraucht wurde, die Gleichung gegeben

$$\text{Zn}|\text{Cu} : (\text{Zn}|\text{Zn}\ddot{\text{S}} - \text{Cu}|\text{Cu}\ddot{\text{S}}) = 4,17 : 4,51.$$

b. Ich bediente mich nun der Methode, welche Hr. Buff (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 42, S. 5) angegeben hat, um die elektrischen Differenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten ungetrübt von fremden Einflüssen zu erhalten. Zu dem Ende ward als untere Condensatorplatte die Zinkplatte benutzt, als obere eine Glasplatte, auf welcher eine mit Zinkvitriol getränkte Scheibe mit Löschpapier lag. Nachdem die Zinkplatte durch einen Zinkdraht mit dem Zinkvitriol verbunden war, zeigte der letztere positive Elektrizität und zwar von der Stärke 4,41. Es darf aber diese Zahl nicht in unmittelbare Beziehung zu den in *a* gefundenen Zahlen gesetzt werden, weil hier ein Condensator von anderer condensirender Kraft gebraucht ist.

c. Darauf wurde eine ebenso große Scheibe von Löschpapier, welche statt des Zinkvitriols Kupfervitriol enthielt, auf die gereinigte Glastafel gelegt und der Vitriol durch einen isolirten Kupferdraht mit der Zinktafel verbunden. Dadurch entstand in der Flüssigkeit negative Elektricität von der Stärke 2,94. Sie war die Folge des Unterschiedes der elektrischen Differenzen $\text{Zn}|\text{Cu}$ und $\text{Cu}|\text{Cu}\ddot{\text{S}}$, indem vom Zink das Kupfer stärker negativ als von diesem der Vitriol positiv erregt wird. Da das Löschblatt in den beiden Fällen *b* und *c* so mit Flüssigkeit getränkt war, daß auf der Glasplatte eine unterbrochene Schicht derselben sich befand und der Condensator auch übrigens ganz unverändert blieb, konnte angenommen werden, daß seine condensirende Kraft bei beiden Versuchen dieselbe gewesen sey, und man erhält darnach die zweite Gleichung:

$$\text{Zn}|\text{Zn}\ddot{\text{S}} : (\text{Zn}|\text{Cu} - \text{Cu}|\text{Cu}\ddot{\text{S}}) = 4,41 : 2,94.$$

d. Aus den in *a* und *c* gefundenen Gleichungen läßt sich aber das Verhältniß der Größe der einzelnen Erregungen auf algebraischem Wege ableiten. Wird die elektrische Differenz zwischen Kupfer und Zink durch die Zahl 4,17 vorgestellt, so ist die Differenz zwischen Zink und Zinkvitriol gleich 5,21 und die zwischen Kupfer und Kupfervitriol gleich 0,70.

Das sieht nun so freilich recht hübsch aus, aber man darf diesen Zahlen ein zu großes Gewicht nicht beilegen. Ich will für Denjenigen, welcher mit solchen Untersuchungen sich beschäftigen mag, weiter unten in den Anmerkungen 1 und 3 die Schwierigkeiten hervorheben, welche die Resultate schwankend machen und welche hauptsächlich in der früher schon (diese Ann. Bd. 72, S. 370 etc.) berichteten fatalen Eigenschaften des Glases ihren Grund haben, in einer von der Zeit abhängigen Weise durch benachbarte Elektricität influencirt zu werden und dann condensirend zu wirken. Einige Worte aber mögen hier die Grenzen bezeichnen, innerhalb welcher man obigen Zahlenverhältnisse als richtig ansehen darf. Es sind nämlich die Ver-

suche, bei denen eine Glasscheibe zur Bildung des Condensators benutzt wurde, öfters, zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Scheiben wiederholt, alle Versuche jedoch lieferten ein von den oben gegebenen Zahlen weniger abweichendes Resultat als der folgende, dessen Ergebniss deshalb als schon aufser der Ungenauigkeits-Gränze liegend angesehen werden darf.

e. Ich wollte direct das Verhältniss zwischen $\text{Zn}|\text{Zn}\ddot{\text{S}}$ und $\text{Cu}|\text{Cu}\ddot{\text{S}}$ aufsuchen. Zu dem Ende wurde die Glasscheibe mit drei wenig erhabenen Lackpunkten versehen, damit sie abwechselnd auf eine Zink- und auf eine Kupferplatte gesetzt, gleiche Abstände von diesen habe und also gleiche condensirende Kraft in beiden Condensatoren angenommen werden dürfte. War die Zinkscheibe unten, so war das Glas mit einer durch Zinkvitriol benetzten Scheibe von Löschpapier bedeckt, welches durch einen isolirten Zinkdraht mit der Zinkscheibe verbunden wurde; im anderen Falle befand sich Kupfervitriol auf dem Glase und ein Kupferdraht stellte die Verbindung her. Beide Male ward die Flüssigkeit positiv erregt, doch gab der Elektrometer die Zahlen 5,67 und 1,46. Dieses Verhältniss weicht von dem oben angegebenen wesentlich ab. Nach ihm würden wir erhalten

$$\text{Zn}|\text{Cu} = 4,17; \text{Zn}|\text{Zn}\ddot{\text{S}} = 6,07; \text{Cu}|\text{Cu}\ddot{\text{S}} = 1,56.$$

Ich halte aber die oben angegebenen Zahlen für richtiger. Erstlich waren die bei dem letzteren Versuche benutzten Platten nicht vollkommen eben abgeschliffen, sondern nur auf der Drehbank abgedreht, so dass eine vollkommene Gleichheit des Condensators bei der Vertauschung der Metallplatten nicht angenommen werden konnte und zweitens bemerkte ich Spuren von Theillichkeit bei dem Condensator. (Vergleiche die Anmerkungen weiter unten). Die in *d* angegebenen Zahlen sind aber aus Versuchen abgeleitet, welche mit allen Vorsichtsmaassregeln angestellt wurden.

f. Um zu untersuchen, ob zwischen den beiden Vitrio-

len des Zinks und des Kupfers eine elektrische Erregung stattfindet, wird folgendermaßen verfahren.

Auf die als untere Condensatorplatte benutzte Zinkplatte wird eine Glasscheibe mit Zinkvitriol gesetzt und das Metall durch einen Zinkdraht mit der Flüssigkeit verbunden. Nachdem die Stärke der dadurch entstehenden Elektrizität aus dem Mittel mehrerer Versuche durch das Elektrometer bestimmt war, wurde nun der Zinkvitriol mit Kupfervitriol vertauscht, die Flüssigkeit indessen nicht direct mit dem Zinkdrahte berührt, sondern zu dieser Berührung an den Draht ein mit Zinkvitriol getränkter Bindfaden gebunden. Dadurch fand nun dieselbe Ladung des Condensators statt wie im anderen Falle, wenigstens so genau, daß die kleinen Abweichungen vollkommen in die Fehlergränze der Beobachtungen fallen. Sollte dennoch eine Erregung zwischen den beiden Vitriolen stattfinden, so beträgt sie schwerlich mehr als $\frac{1}{20}$ von der Differenz zwischen Zink und Kupfer.

g. In der Methode, die elektrischen Differenzen zwischen den einzelnen Bestandtheilen der Daniell'schen Kette aufzusuchen, kann begreiflicher Weise manche Veränderung vorgenommen werden. Auch den folgenden Weg habe ich betreten.

Ein Condensator wird aus Zink und Zinkvitriol (auf der Glasscheibe) construirt. Verbindet man beide durch einen Zinkdraht, so erhält man die GröÙe von $\text{Zn}|\text{Zn}\ddot{\text{S}}$; verbindet man sie durch einen Kupferdraht, so giebt es in demselben Maasstabe die GröÙe von $\text{Zn}|\text{Cu} - \text{Cu}|\text{Zn}\ddot{\text{S}}$, so daß also das Verhältniß dieser beiden GröÙen gegeben ist. Vertauscht man dann die Glasplatte mit einer Kupferplatte, so kann man erstlich die GröÙe von $\text{Zn}|\text{Cu}$ und dadurch, daß man beide Platten durch gleichnamige Drähte mit Zinkvitriol verbindet, welcher in einem isolirten GefäÙe sich befindet, nach demselben Maasstabe die GröÙe von $\text{Zn}|\text{Zn}\ddot{\text{S}} - \text{Cu}|\text{Zn}\ddot{\text{S}}$ bestimmen, so daß also auch das Verhältniß dieser GröÙen gegeben ist, und nun aus den beiden Gleichungen die Verhältnisse von $\text{Zn}|\text{Cu}$, $\text{Zn}|\text{Zn}\ddot{\text{S}}$

und $\text{Cu}|\text{Zn}\ddot{\text{S}}$ berechnet und auf die condensirende Kraft des Zink-Kupfer-Condensators reducirt werden können. Setzt man dann in das Gefäß mit Zinkvitriol einen Thonbecher mit Kupfervitriol und wiederholt den letzten Versuch, nur mit dem Unterschiede, daß man die Kupferplatte durch den Kupferdraht mit dem Kupfervitriol verbindet, so sieht man die Elektrizitäts-Entwicklung gesteigert, zum Beweise, daß Kupfer vom Zinkvitriol stärker negativ erregt wird als vom Kupfervitriol. Da aber dieser Unterschied in demselben Maassstabe ausgedrückt ist, nach welchem die drei Verhältniszahlen gemessen sind, so darf man ihn nur von der für $\text{Cu}|\text{Zn}\ddot{\text{S}}$ gefundenen Zahl subtrahiren, um die Verhältniszahl für $\text{Cu}|\text{Cu}\ddot{\text{S}}$ zu finden. Nach dieser Methode erhielt ich

$$\begin{aligned}\text{Zn}|\text{Cu} &= 4,17; \text{Zn}|\text{Zn}\ddot{\text{S}} = 5,54; \text{Cu}|\text{Zn}\ddot{\text{S}} = 1,57; \\ \text{Cu}|\text{Cu}\ddot{\text{S}} &= 1,02.\end{aligned}$$

h. Endlich mag noch bemerkt werden, daß die Erregung des Zinks durch verdünnte Schwefelsäure nach meinen Erfahrungen um etwa $\frac{1}{9}$ geringer ist als die durch Zinkvitriol.

Fassen wir nun nach den Ergebnissen der Versuche in *d*, *g* und *h* die Resultate zusammen, so ergeben sich als annähernde Werthe folgende Zahlen:

Wird die elektrische Differenz zwischen Zink und Kupfer gleich 4,17 gesetzt, so ist die zwischen

Zink und Zinkvitriol	5,4,
Zink und Schwefelsäure	4,8,
Kupfer und Zinkvitriol	1,5,
Kupfer und Kupfervitriol	0,9,

doch mag die erste Decimalstelle um eine oder zwei Einheiten unverbürgt bleiben, in der Art jedoch, daß $\text{Zn}|\text{Zn}\ddot{\text{S}} - \text{Cu}|\text{Cu}\ddot{\text{S}}$ bei gesättigten Lösungen die Zahl 4,5 sehr nahe erreicht.

Anmerkung 1.

Wenn man wie in den vorstehenden Versuchen die Platten des Condensators häufig zu wechseln genöthigt ist,

so thut man gut, die seidenen Schnüre, an welchen dieselben hängen, in der Mitte mit Haken und Oehsen zu versehen. — Um eine Glasplatte aufzuhängen, klebt man mit einer Auflösung von Hausenblase in Weingeist oben auf dieselbe an drei Stellen kleine viereckige Stückchen von Glas, welche zur Hälfte über den Rand der Scheibe hinausragen und zur Aufnahme des Fadens eine eingefeilte Kerbe enthalten. Ist der Seidenfaden herumgebunden, so klebt man ihn ebenfalls fest, damit man vor Reibungselektricität gesichert sey.

Ein aus zwei Metallplatten gebildeter Condensator schwankt zuweilen in seinen Angaben, wie das schon öfters erwähnt ist, zu Gunsten der einen oder anderen Elektricitätsart. Bei dem aus Zink und Kupfer construirten Instrumente betrug diese Schwankungen bei der mittleren Zahl 4,17, in der Regel nur etwa 4 Einheiten in der zweiten Decimalstelle auf- oder abwärts. Unter 18 zu ganz verschiedenen Zeiten angestellten Messungen fanden sich als ganz ungewöhnliche Extreme auch die Zahlen 4,02 und 4,28. Sind die Platten von demselben Metalle, so erkennt man diese Parteilichkeit schon daran, daß sie, nachdem sie vorher getrennt von einander abgeleitet waren, dann aufeinander gesetzt und durch einen Draht verbunden, deutlich Elektricität zeigen. Sind sie von verschiedenem Metalle, so verfährt man ähnlich, d. h. man berührt beide Platten, während sie weit von einander abstehen, ableitend, setzt sie dann aufeinander und läßt sie nun etwa 15 Minuten unberührt aufeinander liegen. Wird darauf die obere gehoben und zeigt sie keine Elektricität, so ist der Condensator brauchbar. Ist aber das Lack an einer der Platten vorher mit Elektricität behaftet gewesen¹⁾, so zeigt die

1) Woher diese rühren könne: folgendes Beispiel. Ich trenne, nach einer früher gegebenen Anweisung, die Platten durch 3 erhöhte Lackpunkte, welche auf eine derselben aufgeschmolzen sind. Die andere Platte ist an den drei entsprechenden Stellen mit Lackfirnis versehen. Ich hatte nun zu diesem Zwecke einmal die letztere Platte erhitzt, und strich, weil ich sie gerade zur Hand hatte, eine vermischte Lösung von mehreren Harzen auf. Weil die Platte zu heiß war, verdampfte unter Zischen

gehobene Platte freie Elektrizität, deren Entstehung nach der Erklärung des Hrn. Buff¹⁾ keine Schwierigkeit hat, wenn man hinzunimmt, daß hier während der längeren Zeit von der Luft die durch Influenz frei gewordenen Elektrizitäten fortgeführt sind.

Dasselbe Prüfungsverfahren ist anwendbar, wenn die eine Condensatorplatte aus einer auf Glas ausgebreiteten Flüssigkeit besteht, und man darf nie unterlassen, vor der Anstellung der eigentlichen Messungen diese Probe anzustellen. Es gelingt nämlich fast nie, eine Glasplatte mit dem Löschblatt zu bedecken und dann dieses zu benässen, ohne ein erhebliches Quantum von Reibungselektrizität zu erzeugen, welche sich erst allmählig verliert. Deswegen ist es gut, alle Veränderungen am Condensator, welche

der VVeingeist so rasch, daß sogar Haare des Pinsels abrissen. Diese Condensatorplatte war ganz unbrauchbar; sie gab auf eine gleichnamige gesetzt und mit ihr durch einen Draht verbunden eine Ladung, welche die Ladung durch die Pole einer Daniell'schen Kette noch übertraf. Da sich diese Wirkung in mehreren Tagen nur um ein wenig verringerte, muß man annehmen, daß Reibungselektrizität von nicht unbedeutender Spannung in dem Lack selbst oder auf der Schichte desselben, welche das polirte Metall berührte, ihren Sitz genommen hatte und so am Entweichen verhindert worden war. Lagen diese Platten 15 bis 30 Minuten unberührt aufeinander, so zeigten sie fast dieselbe elektrische Ladung, als wenn sie durch einen Draht verbunden worden wären; sogar schon in 2 bis 3 Minuten war die Wirkung bemerkbar. Nachdem die drei aufgestrichenen Harzstellen mit VVeingeist abgewaschen und statt ihrer drei neue mit kaltem Schellackfirnis gebildet waren, hörte die Wirkung augenblicklich auf. — Will man also Condensatorplatten vorrichten, so erhitze man sie nicht, sondern bestreiche beide Platten an den entsprechenden Stellen kalt aber ganz dünn mit Firnis. Ist dieser trocken, wozu ein gelindes späteres Erwärmen beitragen mag, so ist nur nöthig die Spitze eines Stückchens Schellack in der Flamme zu erhitzen und auf der einen Platte die gefirnissten Stellen zu berühren, damit so viel davon anklebt, wie man zur Trennung der Platten bedarf. Hat man das aufgeklebte Lack mit dem Messer geebnet, so ist rathsam, von der Schnittfläche die erzeugte Reibungselektrizität durch die Spitze einer Flamme zu entfernen und sie dann mit dem Firnis dünn zu überstreichen, denn Lack giebt auf Lack gerieben Elektrizität, wenn die Oberflächen verschiedenartig sind.

1) Annalen der Pharm. und Chemie Bd. 41, S. 129.

durch Vertauschen von Platten oder Auflegen neuer Löschblätter nöthig werden, Tags vorher vorzunehmen, das Benässen der letzteren natürlich ausgenommen.

Anmerkung 2.

Bei solchen Erfahrungen über den Condensator, wo Derjenige selbst, welcher mit diesem Instrumente genaue Messungen angestellt haben will, beständig die größte Vorsicht predigt, eine Vorsicht, deren Vernachlässigung das ganze Instrument bereits in Milscredit gebracht hatte, kann es dem Leser nicht verdacht werden, wenn er zu den Ergebnissen kein rechtes Zutrauen fassen will. Ist doch eben erst in einer Note gesagt, daß eine besondere Art, die eine der Platten mit Lack zu versehen, zu einem Fehler Veranlassung gegeben habe, welcher an Größe fast alle die Ladungen übertraf, mit deren Messung und Beurtheilung wir uns bisher beschäftigt haben. Es wird also wohl zweckmäßig erscheinen, wenigstens unsere beiden Hauptversuche §. 1. *a* und *b*, auf welche wir die Behauptung stützten, daß die Triebkraft der Daniell'schen Kette über die Hälfte aus dem elektrischen Einflusse der Flüssigkeiten auf die Metalle bestehe, vor dem Verdachte zu schützen, als ob wir es vielleicht mit lügenhaften Aussagen des Condensators zu thun haben.

Gesetzt nämlich, der Condensator hätte die Eigenschaft besessen, der Zinktafel, welche an dem Elektrometer geprüft wurde, beständig ein Quantum e von negativer Elektrizität mitzutheilen, so würde die gesuchte Differenz $\text{Zn}|\text{Cu}$ um e zu klein und die Größe F oder $\text{Zn}|\text{Zn}\ddot{\text{S}} - \text{Cu}|\text{Cu}\ddot{\text{S}}$ um e zu groß erschienen seyn. Auch wäre dieser Fehler durch die dritte Combination, bei welcher die Platten mit den ungleichnamigen Metallen der Kette verbunden wurden, nicht zu entdecken gewesen. Hier nämlich, wo die Ladung $2\text{Zn}|\text{Cu} + F$ erwartet wurde, würde auch diese, weil sie positiv war, um e zu klein vom Condensator angegeben worden seyn. Nun ist aber $2(\text{Zn}|\text{Cu} - e) + (F + e)$
wie-

wiederum gleich $2\text{Zn}|\text{Cu} + \text{F} - \text{e}$, so daß das Zutreffen der Resultate nur ein scheinbares seyn könnte.

Der folgende Versuch zeigt aber direct den Einfluß F der Flüssigkeiten.

a. Ein Glas mit Wasser wurde durch einen Kupferdraht mit der Kupferplatte, durch einen Zinkdraht mit der Zinkplatte verbunden. Die letztere bekam dadurch negative Electricität von der Stärke 1,71.

b. Statt des Wassers wurde Zinkvitriol in das Glas gegeben. Derselbe Versuch zeigte nun 3,87 an — El.

c. Ein Thonbecher mit Wasser ward in den Zinkvitriol gestellt, und der Kupferdraht in dieß Wasser getaucht, immer mit der Vorsicht, daß die Drähte vorher mit Smirgelpapier gereinigt wurden. Das Resultat war negative El. von der Stärke 3,91.

d. Das Wasser im Thonbecher mit Kupfervitriol vertauscht brachte die Zahl 4,43, welche sich bis zu 4,48 steigerte als der Zinkdraht nicht vor dem Versuche gereinigt wurde, sondern im Zinkvitriol stehen blieb.

Hier stehen wir also, wie durch vertauschen der Flüssigkeiten die Ladung des Condensators von 1,71 bis zu 4,48 heranwuchs, so daß ein Einfluß F der Flüssigkeiten von der Größe 2,77 gar nicht geleugnet werden kann. Da wir aber bei dem Versuche *a* wissen, daß Wasser vom Zink viel stärker elektrisch erregt wird als vom Kupfer, daß also bei diesem Versuche schon ein gewisses F existirte, welches auch vom Instrumente zu 1,71 angegeben ist, so sehe ich, zumal der Condensator die in der ersten Anmerkung vorgeschriebenen Partheilichkeitsproben richtig bestand, gar kein Bedenken, das Verhältniß zwischen den beiden Summanden $\text{Zn}|\text{Cu}$ und $\text{Zn}|\text{Zn}\ddot{\text{S}} - \text{Cu}|\text{Cu}\ddot{\text{S}}$, aus denen die Spannung an den Polen der Kette zusammengesetzt ist, so anzunehmen, wie die Versuche es gezeigt haben, nämlich in den Zahlen 4,17 und 4,51.

Anmerkung 3.

Bestimmt man die elektrische Differenz zwischen der Metallplatte und der auf dem Glase ausgebreiteten Flüssigkeit, so variiert durch die condensirende Einwirkung des Glases die Stärke der erhaltenen Ladung je nach der Zeit, während welcher die Verbindung zwischen beiden gedauert hat. Besteht die Verbindung einmal eine Sekunde, das andere Mal 10 Sekunden, so wird die Ladung im zweiten Falle ungefähr um ein Zehntel stärker ausfallen als im ersten, doch bleibt sich das nicht gleich, sondern wächst bei größeren elektrischen Differenzen. Stellt man die Verbindungen allemal nur auf etwa eine halbe Sekunde her, so sind die Messungen ziemlich brauchbar, wie folgendes Beispiel zeigen mag. Unten hängt eine Zinkplatte, oben eine Glasplatte mit Wasser. Durch einen Zinkdraht verbunden, ladete sich das Wasser positiv und gab am Elektrometer die Zahl 2,16. Durch einen Kupferdraht verbunden wurde das Wasser negativ geladen und gab für $\text{Zn}|\text{Cu} - \text{Cu}|\text{H}^2$ die Zahl 1,30. Jetzt wurde ein Gefäß mit Wasser durch einen Zinkdraht mit der Zinkplatte verbunden, durch einen Kupferdraht, an welchen ein Zinkdraht gelöthet war, mit dem Wasser auf der Glasplatte, doch so, daß der Zinkdraht dieses letztere berührte. Dadurch hätte die Zahl $2 \cdot 2,16 + 1,30$ oder 5,62 entstehen sollen; in der That zeigte sich 5,75.

Aus diesem Beispiele ergibt sich also die Brauchbarkeit der Methode im Allgemeinen.

Noch kann ich nicht lassen, über diese Art Condensatoren eine Bemerkung zu machen. Man sollte denken, daß die Flüssigkeit auf der Glastafel, die eine Condensatorplatte bilde, welche, durch eine Glaswand von fast $\frac{1}{2}$ Linie Dicke von der anderen Platte getrennt, eine nur höchst unbedeutende Ladung zulassen könnte. Dem ist aber nicht so; die Ladung ist so stark, daß man gezwungen wird, der unteren Seite der Glastafel die Hauptrolle bei ihr zuzuschreiben.

§. 3. Bemerkungen zu dem Aufsätze des Hrn. Buff „über das Maafs elektromotorischer Kräfte (diese Ann. Bd. 73, S. 497).

Ich habe nun den von Hrn. Buff in seiner eben bemerkten Arbeit angeführten Thatsachen andere Thatsachen entgegengesetzt, und schliesse aus den meinigen das Entgegengesetzte von dem, was er aus den seinigen schliesst. In einem solchen Falle, wo vielleicht keine der Partheien recht hat, kann das Anführen sich anscheinend widersprechender Thatsachen nur zur Aufforderung dienen, den Gegenstand weiter zu erforschen. Ich will indessen versuchen, Hrn. Buff's Thatsachen aus den von mir gewonnenen Zahlen zu erklären, sogleich bemerkend, dafs dieß in einer vollkommen genügenden Weise nicht gelingen wird. Dieß ist auch nicht zu erwarten. Erstlich sind meine Zahlen ohne Zweifel noch ungenau, beziehen sich nicht auf chemisch reine Körper, bei den elektrischen Differenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten nicht einmal auf einen ganz festen Concentrationsgrad und können also schon aus diesen Gründen keinen Anspruch darauf machen, Versuche zu erklären, welche vielleicht unter abweichenden Umständen angestellt sind; zweitens ist zur Genüge bekannt, dafs die elektrischen Differenzen selbst, je nach der Oberfläche der festen Körper, leicht kleineren oder gröfseren Schwankungen ausgesetzt sind, und endlich möchten wir schwerlich im Stande seyn, bei Anwendung von Zersetzungszellen jedesmal anzugeben, welcher Theil des Polarisationswiderstandes auf Rechnung des gasartigen Ueberzuges der Metalle, welcher auf Veränderungen ihrer Oberfläche zu schieben sey.

Hr. Buff findet in der fünften Versuchsreihe als Triebkraft einer Daniell'schen Kette die Zahl 4,207, welche er für einen Ausdruck der elektrischen Differenz zwischen Kupfer und Zink ansieht. Folgt man dieser Ansicht nicht, sondern betrachtet man diese Zahl als die algebraische Summe aus den drei elektrischen Differenzen zwischen Zink

und Kupfer, Zink und verdünnter Schwefelsäure¹⁾, Kupfer und Kupfervitriol, so ist es leicht die im §. 2. angeführten Verhältniszahlen der elektrischen Differenzen in demselben Maassstabe auszudrücken, welcher den Zahlen des Hrn. Buff zum Grunde liegt. Setzt man zu dem Zwecke 2,174 für die Differenz zwischen Zink und Kupfer, so dass nach jenen Verhältnissen die Differenz

zwischen Zink und Zinkvitriol durch 2,815,

zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure durch 2,502,

zwischen Kupfer und Zinkvitriol durch 0,782,

zwischen Kupfer und Kupfervitriol durch 0,469

ausgedrückt ist, so entsteht eben die Triebkraft 4,207 der Daniell'schen Kette aus der algebraischen Summe $2,174 + 2,502 - 0,469$ oder einfacher aus $2,2 + 2,5 - 0,5$.

Besondere Versuche, sowohl mit dem Condensator als mit der Magnetnadel angestellt, lehrten, dass die negative Erregung des Kupfers durch verdünnte Schwefelsäure um ein ganz Geringes gröfser sey als die durch Zinkvitriol, so dass erstere etwa zu 0,8 gesetzt werden mag.

a. In der dritten Versuchsreihe S. 508 leitet Hr. Buff den Strom einer Zinkkohlenkette durch drei Zersetzungs-
zellen, so dass er in jeder derselben von Kupfer in verdünnter Schwefelsäure zu Kupfer in Kupfervitriol übergeht. Die elektromotorische Kraft dieser ganzen Combination fällt bei der Messung um 0,058 geringer aus als die der Zinkkohlenkette, während sie nach den obigen Zahlen um $3 \cdot (0,8 - 0,5)$ also um 0,9 gröfser hätte gefunden werden müssen. Hr. Buff äufsert sich dahin, dass hier die elektromotorische Kraft der drei Zersetzungs-
zellen bei der betrachteten Stromstärke durch eine entgegengesetzte Wirksamkeit von gleicher Gröfse aufgehoben sey; es fragt sich aber, ob der Grund, welchen er später S. 513 dafür an-
giebt, nämlich das Verschwinden einer jeden elektrischen Erregung an den Berührungsstellen der festen mit den durch

1) Es ist nicht angegeben, ob die Kette mit Schwefelsäure oder mit Zinkvitriol gebaut, auch nicht ob das Zink amalgamirt war, und ich nehme deshalb das für meine Erklärung ungünstigere Verhältnifs an.

starke Ströme elektrolysirten flüssigen Leitern, der wirklich richtige sey, oder ob hier andere Umstände in Betracht kommen. Jedenfalls erklären meine Zahlen den Versuch nicht, während sie einigen der folgenden besser genügen.

b. In der *vierten Versuchsreihe* wird der Strom der Zinkkohlenkette durch Zink in verdünnter Schwefelsäure zu Zink in Zinkvitriol und von da zurück zu seiner Quelle geleitet. Dadurch muß sich nach unsern Zahlen die ursprüngliche elektromotorische Kraft der Zinkkohlenkette um 2,815 — 2,502 also um 0,313 vermindern, und wirklich findet Hr. Buff die Verminderung sehr nahe von dieser Gröfse. Außerdem sieht man, wenn man die Versuchsreihe verfolgt, wie der Einfluß der Zersetzungszelle nach und nach gewachsen ist, was ganz mit der Erfahrung übereinstimmt, daß die Differenz zwischen Zink und Zinkvitriol durch Veränderung der Oberfläche des Zinks bis zu einer gewissen Gränze allmählig wächst. Hr. Buff schiebt die Verminderung auf den Niederschlag von reinem Zink auf der negativen Polplatte.

c. Aus diesen beiden Versuchen schließt Hr. Buff, daß die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette (Ströme von einiger Stärke vorausgesetzt) nur auf der elektrischen Verschiedenheit des metallischen Kupfers und Zinks beruht. Mir erscheint dieser Schluß nicht vollkommen gerechtfertigt. Der zweite der genannten Versuche beweist mir nichts mehr, da ich ihn auch auf eine andere Art erklären kann, und von dem ersten müßte doch, bevor er zu einem so wichtigen Schlusse berechtigen soll, bewiesen werden, daß keine andere als die von Hrn. Buff gegebene Erklärung zulässig ist. Diese wird nun von ihm auf folgende Erscheinungen noch gestützt.

d. *Sechste Versuchsreihe.* Eine aus Zink in verdünnter Schwefelsäure und Kupfer in rauchender Salpetersäure construirte Kette gab die elektromotorische Kraft 4,324, während die Daniell'sche 4,207 gegeben hatte. Nach seiner Ansicht hätte dieselbe eine weit größere Kraft geben müs-

sen, weil Kupfer von Kupfervitriol¹⁾ negativ, von rauchender Salpetersäure stark positiv erregt werde. Ich kann über die Stärke dieser positiven Erregung nicht urtheilen, halte sie jedoch nach meinen Versuchen nicht für bedeutend. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 erregte mir, am Condensator geprüft, das Kupfer stärker negativ als Kupfervitriol. Auch als ich eine Kette aus zwei auf galvanischem Wege gewonnenen Kupferstreifen bildete, wovon der erste in dieser Säure, der zweite in Kupfervitriol stand, ging der Strom von der Säure zum Kupfervitriol über, ein Beweis, daß das Kupfer von ihr stärker negativ erregt wird als vom Vitriol. Der Strom, welcher nicht bedeutend war, schwächte sich bei der Auflösung des Kupfers in der Säure zusehends. Umgekehrt verhielt es sich mit concentrirter rauchender Salpetersäure von etwa 1,4 specifischem Gewicht. Nach der Gröfse des Stromes zu urtheilen, fand jedoch noch immer eine geringe negative Erregung des Kupfers statt. Diesen Versuch kann ich aber Hrn. Buff nicht entgegenstellen, da in der noch gelblichen Säure, wenigstens im Anfange, das Kupfer mit grofser Rapidität aufgelöst wurde.

e. In der *siebenten Versuchsreihe* wird der Strom von zwei Kohlen-Zinkpaaren durch ein mit Zinkvitriol gefülltes Gefäß geleitet. Er tritt durch eine Kupferplatte in den Vitriol und von diesem durch eine Zinkplatte zurück zu seiner Quelle, mußte also nach meiner Ansicht geschwächt werden um $\text{Zn}|\text{Cu} + \text{Zn}|\text{Zn}\ddot{\text{S}} - \text{Cu}|\text{Zn}\ddot{\text{S}}$ also um die Zahl 4,2; der Versuch lieferte Hrn. Buff die Zahl 4,37.

f. *Achte Versuchsreihe.* Das Wesentlichste, was hier in Betracht kommt, ist, daß in der mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Zersetzungszone, welche als positiven Pol eine Kupferplatte, als negativen einen schmalen Zinkstreifen enthält, die Kupferplatte, nachdem die elektromotorische Kraft der ganzen Combination geprüft ist, mit einer Zinkplatte vertauscht wird. Dadurch vermehrt sich

1) Hr. Buff hat hier statt Kupfervitriol „verdünnte Schwefelsäure“ geschrieben, was ich indessen für einen Schreibfehler halte.

bei der Messung die Kraft um 4,394. Hr. Buff sieht diesen Unterschied als die elektrische Differenz zwischen Zink und Kupfer an; betrachtet man ihn als $\text{Zn}|\text{Cu} + \text{Zn}|\ddot{\text{S}} - \text{Cu}\ddot{\text{S}}$, so liefern unsere Zahlen allerdings zu wenig, nämlich nur 3,87. Aehnlich verhält es sich mit der

g. neunten Versuchsreihe. Hier ward die Triebkraft einer Zink-Platin-Kette zu 7,375 bestimmt und darauf das amalgamirte Zink mit einer Kupferplatte vertauscht. Als Triebkraft zeigte sich jetzt 2,995. Wenn die Differenz 4,38, welche Hr. Buff als den elektrischen Unterschied zwischen Zink und Kupfer ansieht, abermals gröfser ist, als die nach unseren Zahlen entstehende, nämlich $2,174 + 2,502 - 0,8$ oder 3,876, so mufs hier hervorgehoben werden, dafs die elektrische Differenz zwischen amalgamirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure gröfser ist als die in der Rechnung gebrauchte Zahl 2,502, wie das aus Svanberg's¹⁾ Versuchen klar hervorgeht. Sollte ebenfalls in der achten Versuchsreihe amalgamirtes Zink benutzt seyn, so würde das zu geringe Ausfallen unserer Zahl erklärlich seyn.

Ich mufs es nun dem Leser überlassen, in wie weit er meiner Erklärung der von Hrn. Buff angeführten That-sachen beizupflichten geneigt ist. Sollen hier Resultate erzielt werden, so müssen entweder nur chemisch reine Stoffe zu beiderlei Arten von Versuchen oder wenigstens genau dieselben angewendet werden. Uebrigens bemerke ich noch Folgendes gegen die Ansicht des verehrten Physikers.

Ist es richtig, dafs die Daniell'sche Kette ihre Triebkraft lediglich der elektrischen Differenz von Zink und Kupfer verdankt, so mufs diese Kraft genau dieselbe seyn, die Kette mag mit Zinkvitriol gebaut seyn oder mit Schwefelsäure. Das widerspricht aber der Erfahrung. Hr. Buff geht noch weiter, er behauptet, dafs eine jede elektrische Erregung an den Berührungsstellen der festen mit den durch starke Ströme elektrolysirten flüssigen Leitern vollkommen

1) Diese Ann. Bd. 73. S. 296.

verschwinde, und stützt darauf ein Verfahren, die Größe der elektrischen Erregung an der Gränzfläche zweier Flüssigkeiten zu messen, was bei der aus Platin, Aetzkali und Salpetersäure construirten Becquerel'schen Kette in der zehnten Versuchsreihe ausgeführt wird. Obschon wir also wissen, daß Platin von der Salpetersäure positiv, vom Aetzkali negativ erregt wird, obschon wir es also natürlich finden müßten, daß von diesen Erregungen die Triebkraft dieser Kette herrühren werde, sollen wir dennoch annehmen, daß während des Stromes selbst diese Erregungen ganz aufhören und daß die Quelle der Bewegung lediglich in der elektrischen Erregung an der Gränzfläche der beiden Flüssigkeiten zu suchen sey. Weil mir diese Annahme durchaus nicht natürlich erscheinen wollte, habe ich folgende kleine Untersuchung vorgenommen.

§. 4. Zur Kenntniß der Triebkraft der aus Platin, Aetzkali und Salpetersäure construirten Becquerel'schen Kette.

Als Condensatorplatte wurden zwei Glasplatten eingehängt, welche durch drei Lackpunkte getrennt waren. Unter der unteren klebte ein mit concentrirter Aetzkali-Lösung getränktes Löschblatt, auf der oberen ein mit Salpetersäure befeuchtetes. Dieß obere ward nach hergestellter Verbindung der beiden Flüssigkeiten am Elektrometer geprüft. Sollte die Verbindung durch eine Flüssigkeit geschehen, so bediente ich mich dazu eines mit ihr getränkten Bindfadens, welcher durch Zwirn zwischen den Zinken eines gabelförmig geschnitzten isolirten Korkstückes so befestigt war, daß die Enden etwas vorstanden. Sollte der Bindfaden mit einem andern vertauscht werden, so wurden die Zinken jedesmal durch Abschälen mit einem scharfen Messer von jeder etwa noch anhaftenden Flüssigkeit befreit.

a. Der Bindfaden war mit reinem Wasser befeuchtet. Jede elektrische Erregung blieb vollkommen aus.

b. Der ganze Bindfaden ward mit Aetzkali getränkt; bei seiner Anwendung zeigte sich ein kleiner brauner Fleck auf dem durch die Säure gelb gefärbten Papier. Die Salpetersäure zeigte nun positive Elektricität von der Stärke 0,78.

c. Das Ende des Bindfadens, welches die Salpetersäure berühren sollte, ward mit Aetzkali getränkt, sonst der ganze Faden mit Wasser. Bei der Verbindung bildete sich der braune Fleck und die Säure zeigte dieselbe positive Ladung wie in *b*.

d. Die Flüssigkeiten wurden durch einen isolirten Platindraht verbunden. Dadurch ward die Salpetersäure negativ elektrisch und zwar mit der Stärke 3,17.

e. Fand diese Verbindung durch einen Kupferdraht statt, so betrug die negative Ladung 2,4;

f. ward sie aber durch einen Zinkdraht hergestellt, so zeigte das Elektrometer nur 2,0

Alle diese Versuche wurden in bunter Reihe öfters wiederholt und zwar mit gleichem Erfolge, nur nahm die Wirkung namentlich bei den in *b* und *c* beschriebenen Versuchen allmählig bis 0,6 ab, vielleicht in Folge des allmählig sich verringernden Concentrationsgrades der Salpetersäure. Das Kali hatte zuletzt viel Wasser an sich gezogen und als nun der Versuch *c* in der Art wiederholt wurde, daß der übrigens mit Wasser getränkte Bindfaden an dem das Kali berührenden Ende mit Salpetersäure benäht war, zeigte die mit dieser Säure versehene obere Platte ebenfalls noch positive Elektrizität, aber nur von der Stärke 0,5.

Nach diesen Erfahrungen ist man wohl nicht berechtigt, die Triebkraft der Becquerel'schen Kette auf die elektrische Differenz der beiden Flüssigkeiten zu schieben, da diese, wie der Condensator lehrt, einen Strom erzeugen würde, welcher dem in der Kette wirklich bestehenden entgegengesetzt ist. Dabei entsteht auch noch die Frage, ob nicht in der Kette die Säure von dem Aetzkali durch eine Schichte salpetersauren Kalis in der Wand des Thonbechers getrennt sey. Die angeführten Versuche, namentlich auch *e* und *f*, stimmen ganz mit dem überein, was wir von den Erregungen der Metalle durch diese Flüssigkeiten namentlich von Hrn. Buff selbst erfahren haben.

Es wäre für eine feste Begründung der Contacttheorie

von Wichtigkeit, wenn es sich auch für andere Ketten als gültig zeigte, daß da, wo nicht durch den Strom selbst die Oberflächen der Metalle verändert werden oder eine bestimmte Polarisation eintritt, allemal die elektromotorische Kraft der Kette durch die algebraische Summe der elektrischen Differenzen aller in ihr sich berührenden Körper bestimmt sey.

Rinteln, den 13. Aug. 1849.

II. Zur Theorie der Beugungserscheinungen; von E. Wilde,

Professor am Berlinischen Gymnasium zum grauen Kloster.

(Schluß von S. 98.)

Dieselben Resultate erhält man auch durch die Rechnung, durch welche man überdiß alle übrigen, bei dieser Art der Beugungserscheinungen obwaltenden Gesetze kennen lernt.

Es sey wieder (Fig. 7. Taf. II.) pq die horizontale Projektion des verticalen Schirmes, $ab = \beta$ die Breite des Spaltes, s die entfernte homogene Lichtquelle, und am , $bg \dots$ eine beliebige Richtung der gebeugten Strahlen. Senkrecht gegen diese Strahlen werde durch einen beliebigen Punkt p des Schirmes eine Ebene gelegt, die hier und in den folgenden Problemen die *Normalebene* heißen soll, deren Projektion pg und deren Durchschnittslinie mit dem Schirme pr sey. Diese Normalebene bilde mit dem Schirme den Winkel $mpa = \theta$, welcher dem Winkel gbf , den die einfallenden Strahlen mit den gebeugten machen, gleich ist, und deshalb der *Ablenkungswinkel* heiße. Endlich werde die Entfernung des Punktes p von dem Rande a der Oeffnung mit α bezeichnet.