I. *Beitrag zu den elektro-chemischen Merkwürdigkeiten der salpetersauren Silberlösung;
von G. Th. Fechner ¹⁾.*

Die folgende Abhandlung hat den Zweck, theils einige an sich interessante Thatsachen mitzutheilen, theils an einigen Beispielen den bisher nicht berücksichtigten Zusammenhang zwischen verschiedenen Umständen zu zeigen, die bei elektro-chemischen Versuchen Anwendung erleiden.

Mehrere der hieher gehörigen Versuche werden allerdings eine andere Deutung, als ich ihnen gegeben, von Denen erfahren, welche das auf Rechnung von Gegenspannungen oder von Elektricitäts-Erregung durch Berührung von Flüssigkeiten unter einander oder mit festen Körpern zu schreiben geneigt sind, was ich auf Rechnung materieller Veränderungen der Metalle durch die Flüssigkeiten, wenn nicht allein, doch größtentheils schreibe. Da die vorliegende Abhandlung nicht bestimmt ist, über das Für oder Wider dieser Ansichten zu entscheiden, so überlasse ich Jedem gern, den Ausdruck der Thatsachen, den ich nach meiner Ansicht gestellt habe, in die Sprache seiner eigenen Ansicht zu übersetzen. Allerdings dürfte man Mehreres darunter vorfinden, was sich jenen Ansichten nur gezwungen fügen wird.

Als Multiplicatoren dienten bei den folgenden Ver-

1) In meiner letzten Abhandlung über die Vortheile langer Multiplicatoren (diese Ann., Bd. XXXXV S. 232 ff.) bitte ich, gelegentlich Folgendes zu berichtigen: S. 236 Z. 16 v. u. st. Wirkungen l. Windungen. — S. 243 Z. 15 v. o. st. an l. von. — S. 245 Z. 12 v. u. streiche das Wort nicht.

suchen stets die beiden längeren Exemplare, die ich in meiner letzten Abhandlung (diese Annalen, Bd. XXXXV S. 232) beschrieben habe, und zu allen messenden Versuchen namentlich der längste, mit L bezeichnete, ausgenommen zu den, unter No. 3 beschriebenen, zu welchen der Multiplikator K diente. Diese Anwendung langer Multiplikatoren hat unstreitig nicht nur die Deutlichkeit der Wirkungen befördert, sondern es auch möglich gemacht, bei einer Schicht Flüssigkeit, die nie über einige Linien Höhe (bei einem Abstände der Platten von ungefähr 1 Zoll) betrug, Resultate zu erhalten, die mindestens sehr wenig von Veränderungen des Uebergangswiderstandes afficirt seyn können.

Wo ich bei Maafsen, die mittelst der Oscillations-Methode (bei senkrechter Lage der Doppelnadel gegen die Windungen) genommen sind, nicht gleich die berechneten Kräfte selbst mittheile, kann man dieselben mit Hülfe des Datums berechnen, daß die Doppelnadel unter dem bloßen Einfluß der Erde 92 Zeittheile (Drittel-Secunden) zu je 2 Oscillationen, deren Zeit im Folgenden immer angegeben ist, brauchte.

In Betreff der im Folgenden vorkommenden Versuche mit ungleichzeitigem Eintauchen homogener Metalle bemerke ich, daß ohne Ausnahme nach geschעהner Anstellung eines Versuchs derselbe mit neugereinigten und verwechselten Platten wiederholt wurde, um jeden Einfluß eines ursprünglichen Mangels an Homogenität auszuschließen.

Unter starker Silberlösung verstehe ich im Folgenden in allen Fällen, wo nichts Anderes bemerkt ist (und dieß ist nur unter No. 2 der Fall), eine solche, welche 1 Gewichtstheil des Salzes auf 12 Gewichtstheile Wasser enthält. Diese Lösung ist auch den Verdünnungen als Einheit zu Grunde gelegt. Sie reagirte etwas säuerlich.

1) Eine bemerkenswerthe Mannichfaltigkeit von Formen, unter welchen sich das Silber niederschlagen kann,

bietet die Fällung desselben durch Zinn dar. Man giesse in ein Uhrglas etwas starke Silberlösung und lege ein Stückchen blankes Zinn hinein, am besten den cylinderförmigen Abschnitt eines Zinndrahts auf eine seiner Basen. So wie man es hineinlegt, schwärzt es sich, umgiebt sich dann sofort mit einem grauen Bart, sehr bald aber — und dieß ist der frappanteste Theil des Phänomens — fangen von dem grauen Barte an, an der Oberfläche der Flüssigkeit, zarte weiße Theilchen radienartig mit einer sehr bemerkenswerthen Abstosungsbewegung in die Flüssigkeit hineinzustrahlen, so daß das Ganze das Ansehen einer kleinen weißen Sonne erhält. Dem Anschein nach stellt sich die weiße Substanz als Zinnoxid dar; da sie sich indess am Lichte dunkler färbt, so müßte sie in diesem Fall wenigstens eine Silberverbindung beigemischt enthalten. Nicht minder merkwürdig als die Erzeugung dieser Substanz ist der Umstand, daß sie stets bloß eine gewisse Periode hindurch sich bildet. Allmählig hört die Bildung ganz auf, die äußeren Theilchen werden durch den Einfluß des Lichts dunkelviolet und unscheinbar, und es bleibt bloß noch eine Zeit lang ein weißer Ring um den grauen Bart sichtbar, der sich von jetzt an in metallglänzenden Nadeln oder Blättern fortsetzt, die unter dem weißen Ringe hervorstechen und allmählig die ganze Flüssigkeit auskrystallisiren. In einem Falle sah ich statt dieser glänzenden Nadeln ganz schwarze Dendriten das Uhrglas überziehen, habe aber in einem Gefäße dieser Art dieselbe Erscheinung nicht wieder hervorzubringen vermocht. Dagegen erhält man einen schwarzen Niederschlag, jedoch mehr in Gestalt einer amorphen Masse, mit Sicherheit, wenn man in ein Glasgefäß mit flachem, aber in der Mitte sich ein wenig aufwärts wölbendem Boden sehr wenig Silberlösung gießt, so daß sie die mittlere Wölbung kaum oder gar nicht überdeckt, und eine Zinnplatte am Rande des Gefäßes hineinstellt. Nachdem der graue Bart und die weißen Strah-

len wie vorhin entstanden sind, quillt unter der weißen Materie die schwarze hervor, öfters einen Bart von grauen Dendriten vor sich herschiebend. Manchmal ist die schwarze Farbe dieses Niederschlags ausnehmend tief und dann durch den Gegensatz zur weißen Materie sehr bemerkenswerth. Besonders glaube ich dieß dann gefunden zu haben, wenn unter den angegebenen Umständen das Zinn mit Zink (in einem Abstand von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll davon stehend) zur Kette geschlossen war; doch kann ich nicht versichern, daß dieß gerade wesentlich ist. Auch beim Zink quillt nach einiger Zeit in der sehr seicht stehenden Auflösung unter dem grauen Barte eine schwarze Materie hervor, welche schnell vorschreitet; aber nie zeigt sich dieselbe weiße Materie, als am Zinn, wo sie bei allen Formen des Versuchs constant ist.

2) Die Schließung des Zinks mit Zinn in starker Silberlösung (sowohl bei 1 Th. Salz in 8 Th., als in 12 Th. Wasser) ist noch von besonderen merkwürdigen Umständen begleitet. Bei oft wiederholten Versuchen habe ich nämlich Folgendes constant wahrgenommen. (Das Zink war destillirtes, das Zinn gutes englisches. Beide Platten standen in 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll Abstand. Die Flüssigkeitsschicht hatte, wie immer, nur einige Lin. Höhe.) Wenn die Kette durch das Eintauchen der an den Enden des Multiplicators befestigten Platten geschlossen wird ¹⁾, so macht im Moment des Eintauchens die Nadel des Multiplicators einen einzigen kurzen Ruck auf die Seite, welche eine Positivität des Zinks anzeigt, geht dann für einige Secunden auf die entgegengesetzte Seite hinüber, kehrt dann wieder auf die erste Seite zurück, verweilt hier längere oder kürzere Zeit (bei verschiedenen Versuchen wechselnd zwischen 2 und 10 Min.), kehrt dann abermals auf die entgegengesetzte Seite um, und

1) Dieß ist ganz wesentlich, weil, wenn man die Platten zuvor eintaucht, und dann schließt, ein Theil der Veränderungen schon vorübergegangen ist, auf denen die folgende Erscheinung beruht.

geht endlich 10 bis 15 Min. später (einigemal selbst noch später) nochmals auf die erste Seite zurück, welche der Positivität des Zinks entspricht, und von wo an ich dann weiter keine Umkehr beobachtet habe. Im Ganzen also finden hier 5 verschiedene Phasen abwechselnd entgegengesetzter Beschaffenheit statt. Die 3 ersten Phasen traten jedesmal auf die hier beschriebene Weise ein; statt der 4ten aber habe ich einigemal nur eine beträchtliche Schwächung der Kraft, als wollte sich die Nadel umkehren, beobachtet, wonach die Kraft wieder wuchs.

Die letzte Umkehr scheint mit einer Erschöpfung der Flüssigkeit an Silber zusammenzuhängen, was ich inzwischen nicht genau untersucht habe.

Wendet man eine mehr verdünnte Auflösung an, so dauert die erste Phase, die bei der unverdünnten Flüssigkeit blofs momentan ist, länger, und auch die späteren Phasen erleiden Abänderung. Bei Verdünnung der Auflösung (in diesem Falle 1 Th. Salz auf 8 Th. Wasser) mit dem 3fachen Volume Wasser dauerte die erste positive Phase des Zinks einige Secunden, die zweite negative $1\frac{1}{2}$ Min., in der dritten Phase ward die Nadel sehr unruhig, indem sie bald gröfsere, bald kleinere Oscillationen machte, so aber, dafs doch das Zink anfangs als positiv erschien, endlich ward die Ablenkung eine Zeit lang ganz unbestimmt, indem die Nadel in grossen Bogen bald auf die eine, bald die andere Seite hinüberging, bald sich im Kreise drehte; endlich aber fixirte sie sich wieder auf der Seite, welche der Positivität des Zinks entsprach, mit wachsender Kraft.

Bei Verdünnung der Auflösung mit dem 6fachen Vol. Wasser dauerte die erste positive Phase des Zinks 2 Min. lang, dann ging die Nadel unbestimmt bald auf diese, bald auf jene Seite in grossen Oscillationen, drehte sich mitunter ganz im Kreise, fixirte sich aber, ungefähr 8 Min. nach der Schliessung, auf der Seite, welche der Positivität des Zinns entsprach, mit erst zu- dann abnehmender

Kraft. Um 14 Min. nach dem Schlusse fing die Nadel wieder an sich mehrmals im Kreise zu drehen, schwankte dann eine Zeit lang hinüber und herüber, und ging um ungefähr 17 Min. nach der Schließung bleibend auf die Seite über, welche der Positivität des Zinks entsprach, mit zunehmender Kraft.

Bei Verdünnung mit dem 20fachen Volume Wasser blieb das Zink bleibend positiv, mindestens ward 15 Min. nach der Schließung noch dieselbe Kraft als kurz nach der Schließung gefunden.

Durch ähnliche Versuche, als ich bei einigen folgenden Phänomenen anführen werde, würde sich unstreitig einiger Aufschluß über den Hergang bei dem hier angeführten Wechsel in Richtung der Stromkraft haben erhalten lassen. Indefs ist wahrscheinlich das Phänomen ein sehr complicirtes, und es schien mir unpassend, mit Untersuchung der complicirtesten Phänomene den Anfang zu machen, da sich minder complicirte Fälle derselben Klasse genug darbieten. Ich habe daher die Erscheinung nicht weiter verfolgt.

Eine bestimmte Coincidenz der Wechsel in der Richtung der Stromkraft mit dem Wechsel der Niederschläge habe ich nicht darzuthun vermocht; doch ist es schwer, sicher darüber zu urtheilen. Dafs jedenfalls die erfolgenden Niederschläge nicht gleichgültig sind, geht daraus hervor, dafs Verrückungen der Platten auf solche Art, dafs ihr Verhältnifs zu den Niederschlägen gestört wird, leicht neue Umkehrungen hervorbringen.

Aufser der Zinn-Zink-Kette bieten auch gar manche andere Ketten in der salpetersauren Silberauflösung noch Merkwürdigkeiten dar. Eine Kette aus Zinn und Blei⁺ z. B. verhielt sich im Moment des Eintauchens als Zinn⁺, Blei⁻; die Kraft stieg, nahm dann wieder ab; 13 Min. nach der Schließung trat Umkehr ein (Zinn⁻, Blei⁺), wel-

cher bald darauf eine Rück-Umkehrung (Zinn⁺, Blei⁺) folgte. Dieser Versuch ist blofs einmal, mit einer Auflösung, welche wie gewöhnlich $\frac{1}{13}$ des Salzes enthielt, angestellt worden. In gleicher Auflösung zeigte sich Platin sowohl gegen Silber als Gold positiv; wurde aber eine hinreichend verdünnte Auflösung angewandt, so erfolgte eine allmälige Umkehr aus resp. Silber⁺, Platin⁻, Gold⁺, Platin⁻, in den Gegensatz.

Abwechselnde Verstärkungen und Schwächungen der Stromkraft habe ich auch noch bei verschiedenen anderen Metallen in salpetersaurer Silberauflösung beobachtet ¹⁾; jedoch etwas genauer nur bei einer Kette von Kupfer und Eisen verfolgt, wo noch andere merkwürdige Eigenthümlichkeiten sich damit verbinden. Hievon handelt der folgende Paragraph.

3) Wenn man Eisen mit Kupfer in starker Lösung schließt, so verhält sich, wie bekannt, das Eisen sofort negativ gegen das Kupfer und passiv. Schließt man beide Platten in 1 Zoll Abstand von einander, damit der Niederschlag vom Kupfer nicht zu schnell an das Eisen heranzwächst, so findet man, dafs die Kraft vom Anfange der (mit dem Eintauchen zugleich bewerkstelligten) Schließung erst fällt, dann wieder steigt, ein Wechsel, der sich noch mehrmals wiederholen kann, während dessen der Silberniederschlag vom Kupfer zum Eisen fortkriecht. Dieses selbst bleibt blank, und blofs ganz allmählig sieht man an dem auf dem Boden aufstehenden Rande der Platte einzelne Silberflückchen sich ansetzen. So wie das Eisen vom Silberniederschlage erreicht ist und es dadurch mit dem Kupfer verbunden wird, fängt die Kraft, die vorher stark gestiegen war, an, stark und dauernd

1) Auch in anderen chemisch differenten Flüssigkeiten sind sie nichts gar zu Seltenes, z. B. bei verschiedenen Ketten in rauchender Schwefelsäure, welche Flüssigkeit überhaupt reich an elektro-chemischen Merkwürdigkeiten ist.

zu fallen (unstreitig, weil jetzt ein Theil der Strömung seinen Weg durch das Silber nimmt). Der Niederschlag wächst nun bis hinter das (etwas vom Rande des kreisrunden Gefäßes abstehende) Eisen fort, und nach längerer oder kürzerer Zeit fängt auf einmal das Eisen an, sich, von einer Stelle aus fortschreitend, zu überkupfern, und während dieses Vorgangs kehrt sich die Nadel um, worauf die Kraft sofort eine bemerkenswerthe Stärke in entgegengesetzter Richtung von vorhin erlangt, eine Kraft, die zuweilen beträchtlich größer ist, als diejenige, welche sie bei der ersten Schließung hatte (ungeachtet der noch fortbestehenden Verbindung zwischen Eisen und Kupfer durch gefälltes Silber), die aber von da fortschreitend abnimmt, während der Kupfer-Niederschlag am Eisen wächst. Diesen Gang der Erscheinung habe ich in wiederholten Versuchen beobachtet, und in einigen messend mittelst der Methode der Oscillationen verfolgt, indem ich die Kraft von 5 zu 5 Min. beobachtete. Bei dem einen dieser Versuche war die zu Anfange der Schließung (0 Min.) beobachtete Kraft, mittelst der ersten 6 in merklichem Isochronismus vor sich gehenden Schwingungen gemessen, 18,041. Sie sank von da, und bei 10 Min. ward ein Minimum 5,4051 gefunden ¹⁾; von da stieg sie, bis bei 25 Min. ein Maximum 12,124 gefunden wurde; dann sank sie wieder, bis bei 55 Min. ein Minimum 8,000 gefunden wurde, welches noch bei 65 Min. genau fortbestand, von wo an die Kraft wieder stieg, bis bei 110 Min. fast das Doppelte der vorigen Kraft, nämlich 15,688, erreicht war, die auch bei 120 Min. noch fortbestand; darauf sank die Kraft abermals, bis bei 135 Min. ein Minimum 11,641 eintrat; stieg dann abermals

1) Während der Periode des ersten Sinkens pflegt der, die Kupferplatte anfangs wie ein Pelz überziehende, Silberniederschlag sich durch seine Schwere davon abzulösen, und dieß mit einem besonderen, vom übrigen Gange der Kraft unabhängigen, Abfall derselben, der indess meist nicht bedeutend ist, verbunden zu seyn.

und hatte bei 148 Min. die Gröfse 17,025 erreicht. Kurz darauf trat Berührung des Silberniederschlags mit dem Eisen ein, die Kraft sank schnell, und ungefähr um 150 Min. kehrte sich die Nadel unter Ueberkupferung des Eisens um ¹).

Als kurz (doch nicht unmittelbar) darauf die Kraft wieder gemessen wurde, fand sie sich 31,093, sank aber von da continuirlich, und hatte unstreitig schon bei der Messung nicht mehr ganz die gleich nach der Umkehr stattfindende Gröfse.

Hier folgen die Resultate eines anderen Versuchs, der unter ziemlich ähnlichen Umständen angestellt worden ist. Ich setze von den, ebenfalls von 5 zu 5 Min. gemachten Beobachtungen blofs die Maxima und Minima her.

0 Minuten	18,041
20 -	8,288
30 -	12,633
35 -	11,187
40 -	11,187
65 -	12,633
125 -	16,422
130 -	16,422.

Zwischen 130 und 135 Min. erreichte der Silberniederschlag die Eisenplatte.

135 Minuten	9,590 ^{swir}
140 -	3,000
143½ -	Umkehr der Nadel unter Ueberkupferung.
145 -	14,353
190 -	5,059.

Als jetzt die Kupferplatte in der Flüssigkeit bewegt wurde, sank die Kraft fast unmerklich; als dann die Ei-

1) Diese nahe Coincidenz der Umkehr mit der Verbindung beider Platten durch Silber ist hier nur zufällig; ersterer Umstand kann viel später als letzterer eintreten.

senplatte bewegt wurde, stieg sie sofort auf die Kraft 18,041, die beim ersten Anfang des Versuchs beobachtet wurde, und von da an noch höher, so daß nach einiger Zeit 35,000 beobachtet wurde.

Stellt man die Platten einander sehr nahe, etwa 1 Linie weit, in die Mitte eines Gefäßes, so erfolgt (wenigstens nach einem Versuche) ein continuirliches Sinken der Kraft von Anfange an. Wenn der Silberniederschlag die Eisenplatte erreicht hat, so fällt, wie vorhin, die Kraft noch schnell um ein Bedeutendes, und das Sinken schreitet dann langsam weiter fort, indem das Silber immer weiter hinter das Eisen fortkriecht, aber erst lange Zeit nachher erfolgt die Umkehr der Kraft unter Ueberkupferung des Eisens.

Stellt man umgekehrt die Platten weiter von einander ($1\frac{1}{2}$ Zoll), so erfolgt Umkehrung mit Ueberkupferung noch bevor der Silberniederschlag das Eisen erreicht hat, und auch hier springt die Kraft plötzlich auf einen sehr hohen Werth über. Um daher den Gang des Phänomens rein zu beobachten, wird ein weiter Abstand der Platten vorzuziehen seyn.

Es hat allen Anschein, daß die Umkehrung mit einer nahen Erschöpfung der Flüssigkeit an Silber zusammenhängt, wo dann das salpetersaure Kupfer eine Veränderung anderer Art hervorbringt, als das salpetersaure Silber. In der That sah ich bei letzterem Versuche nach der Umkehr das Silber nur noch sehr spärlich fortwachsen, und als ich nicht lange Zeit nachher den Versuch schloß, ward in derselben Flüssigkeit Eisen sofort positiv gegen Kupfer, und Kochsalzlösung zeigte keinen Silbergehalt mehr an.

4) Der Erfolg des folgenden Versuchs liefs sich nach der Analogie der salpetersauren Silberauflösung mit der Salpetersäure hinsichtlich ihrer Wirkung auf Eisen voraussehen; indessen theile ich ihn hier mit, zur Anknüpfung weiterhin folgender Versuche.

Schließt man Eisen mit Kupfer mittelst des Multipliers in starker oder auch *mäßig* verdünnter Lösung, so erscheint, wie auch schon im vorigen Paragraphen bemerkt, das Kupfer *sofort* positiv gegen das Eisen, und dieses bewirkt unter diesen Umständen keine Fällung des Silbers, wohl aber das Kupfer. Das Eisen bleibt auch dann noch negativ und passiv, wenn man allmählig so viel destillirtes Wasser zufügt, daß frisches Eisen, mit frischem Kupfer darin geschlossen, positiv und activ wird, oder wenn man die Combination (ohne sie vorher abgewischt zu haben, wodurch die superficielle Veränderung leicht mit entfernt werden könnte) in eine gleich so verdünnte salpetersaure Silberauflösung (oder in destillirtes Wasser) übersetzt, daß frisches Eisen mit frischem Kupfer darin positiv und activ wird ¹⁾. Doch verdient Bemerkung, daß nach kürzerer oder längerer Zeit durch die fortgesetzte Einwirkung der neuen Flüssigkeit die stattgehabte Veränderung allerdings aufgehoben wird, so daß zuletzt das Eisen in die der Beschaffenheit der Flüssigkeit entsprechende Positivität und Activität übergeht.

5) Sehr unerwartet war mir folgende Umkehrung

- 1) Sollen diese Versuche gelingen und für eine wirklich stattgefundenen Veränderung der Metalle beweisen, so sind folgende Rücksichten dabei zu nehmen: Die Metallplatten müssen wirklich so weit mit der starken Lösung genetzt werden, als sie beim nachherigen Zufügen von Wasser oder Versetzen in schwächere Flüssigkeit genetzt werden, damit nicht ein gewisser Antheil unveränderter Oberfläche dann in Wirkung komme. Beim Versetzen in Wasser oder schwächere Lösung kann man den Einwand machen, daß sie mit den Platten übergeführte Schicht concentrirter Flüssigkeit selbst eine Verstärkung der schwachen Flüssigkeit der Art hervorbringe, daß die fortdauernde Negativität des Eisens dadurch bedingt werde. Inzwischen läßt sich dieser Einwurf dadurch heben, daß man die zweite Flüssigkeit in hinreichender Menge nimmt, die hineingesetzten Platten anfangs darin sanft hin- und herbewegt, und sich überzeugt, daß auch noch nach dem Versuche frisches Eisen mit frischem Kupfer darin *sofort* positiv und activ wird.

des vorigen Versuchs, von deren wirklichem Stattfinden ich mich inzwischen durch die vielfältigste Wiederholung überzeugt habe: Wenn Eisen mit Kupfer in salpetersaurer Silberauflösung von solcher Verdünnung (oder auch bloßem Wasser) geschlossen wird, daß das Eisen gegen das Kupfer sofort positiv und activ wird, so bleibt es positiv und activ, auch wenn noch allmählig so viel salpetersaure Silberlösung zugefügt wird, daß frisches Eisen mit frischem Kupfer negativ und passiv darin wird.

6) Durch frühere Versuche ¹⁾, die ich seitdem noch sehr erweitert habe, habe ich mich überzeugt, daß im Allgemeinen in den Fällen, wo zwei Metalle in einer Flüssigkeit das, dem normalen entgegengesetzte, elektromotorische Verhältniß zeigen, sich ein Verdünnungsgrad der Flüssigkeit der Art finden läßt, daß die Combination bei Schließung darin erst das normale Verhältniß zeigt, was sich aber allmählig (oder nach Umständen nur nach einem kurzen Ruck der Nadel auf die normale Seite) in das entgegengesetzte umkehrt, indem unstreitig die, in concentrirter Flüssigkeit plötzlich erfolgende, Veränderung der Metalle, wovon die Umkehrung abhängt, hier nur allmählig erfolgt. Kupfer mit Eisen in salpetersaurer Silberauflösung macht eine bemerkenswerthe Ausnahme hiervon. Wie vielfach ich auch die Verdünnung abänderte, bei keinem Verhältnisse derselben habe ich eine solche Umkehrung aus dem normalen Verhalten in das entgegengesetzte beobachten können; dagegen gab es ausgedehnte Verdünnungsgrößen, wo die Umkehrung in verkehrter Richtung erfolgte, indem das Eisen erst passiv und negativ gegen Kupfer war, dann, unter immer sichtbarer werdender Schwärzung durch Fällung von Silber, in positiv überging.

1) Dieselben sind in Schweigg. J. LIII. 61. 129. enthalten. Die sich dort vorfindende Angabe, daß auch Kupfer mit Eisen in verdünnter Silberlösung das normale Umkehrungsphänomen zeige, weiß ich nur durch eine zufällige Verwechselung des Ausschlags zu erklären.

Ist die Flüssigkeit so weit verdünnt, daß das Eisen gleich anfangs positiv gegen Kupfer ist, so bleibt es auch positiv gegen dasselbe, ja die Stromkraft nimmt von der Schließung an bis zu gewissen Gränzen zu ¹⁾. Ist andererseits die Flüssigkeit zu concentrirt, so bleibt das Eisen dauernd negativ gegen Kupfer, abgesehen von der, im dritten Paragraphen erörterten, mit Ueberkupferung verbundenen Umkehr, welche (nach gänzlicher Veränderung der Flüssigkeit) erst sehr spät eintritt.

Die Gränzen, innerhalb deren das verkehrte Umkehrungsphänomen (um mich so auszudrücken) erfolgt, sind für verschiedene Sorten Eisen sehr verschieden; ja sie bleiben sich selbst für dasselbe Stück nicht immer gleich, wenn man dasselbe neu abgefeilt hat. Auch die Zeit, innerhalb deren die Umkehrung in einer gegebenen Verdünnung erfolgt, wechselt sehr, ist aber jedenfalls um so kürzer, je näher der Verdünnungsgrad derjenigen Gränze liegt, von wo an Eisen sofort und dauernd positiv gegen Kupfer ist.

Um hier einige Data mitzutheilen, so wurden bei meinen ersten Versuchen zwei Platten von derselben Eisensorte (Schleizer Eisen), welche *a* und *b* heißen mögen, angewandt, deren erstere sich ein wenig negativer zeigte, als letztere. Bei 12facher Verdünnung zeigte die Platte *a* (mit Kupfer geschlossen) selbst nach 15 Min. noch keine Neigung zur Umkehr; bei *b* erfolgte sie nach 7 Minuten. Bei 16- bis 20facher Verdünnung erfolgte mit beiden Platten Umkehr, in einer Zeit, die bei Wiederholung verschiedentlich von 1 bis 9 Min. wechselte. Bei 40facher Verdünnung erfolgte bei beiden die Um-

1) Ueberhaupt sind auch bei Versuchen mit anderen Flüssigkeiten und anderen Metallen der Fälle, wo die Stromkraft vom Beginn der Schließung an zunimmt, kaum weniger, als wo sie abnimmt, wofern man nur durch den Gebrauch langer Multiplicatoren den Einfluß, den die Veränderung des Uebergangswiderstandes hat, ausschließt, und die Stromkraft vom Moment des Eintauchens der Platten an verfolgt.

kehrung binnen einigen Secunden; bei 60facher Verdünnung erfolgte mit *a* die Umkehrung etwa nach 1 Sec., mit *b* fand bei der Schließung ein momentaner Stillstand der Nadel statt, worauf sie sofort auf die, der Positivität des Eisens entsprechende, Seite überging. Bei 80facher und 140facher Verdünnung zeigte sich *a* resp. nach 1 Sec. oder nach einem momentanen Stillstande, *b* sofort positiv. Bei 400facher Verdünnung waren beide sofort positiv gegen Kupfer.

Als ich diese schon vor ungefähr 2 Jahren angestellten Versuche neuerdings mit anderen Eisenplatten wiederholte, fand ich (bei zwei verschiedenen Eisensorten) die obigen Gränzen der Verdünnung für dieselben Phänomene viel weiter hinausgerückt, indem die eine Eisensorte selbst bei 60facher Verdünnung zuweilen noch negativ (und zugleich passiv) blieb, die andere mindestens $\frac{1}{2}$ Minute zur Umkehr erforderte; jedoch bei Wiederholung der Versuche mit denselben neu abgefeilten Platten blieben auch diese Bestimmungen sich nicht gleich.

7) Die nachfolgenden Versuche können, wenn nicht zur Erklärung, doch zur Erläuterung des im vorigen Paragraphen betrachteten Phänomens dienen, indem es dadurch auf ein Spiel von Veränderungen, die ihrer Ursache und materiellen Natur nach freilich selbst unbekannter Beschaffenheit sind, zurückgeführt wird. Das Resultat, was ich voranstelle, ist folgendes:

An dem ganzen Phänomen haben Veränderungen des Eisens den Hauptantheil, obschon das Kupfer nicht ganz frei davon bleibt. In starker Flüssigkeit erfährt, wie schon früher bekannt, das Eisen eine sofortige und bleibende Veränderung, die es *elektro-negativer* macht, und bleibt blank (passiv); in sehr verdünnter Flüssigkeit erfährt es eine sofortige und bleibende Veränderung von *positiver* Natur, und schwärzt sich sofort beim Eintauchen; innerhalb der Verdünnungsgränzen, wo das Umkehrungsphänomen eintritt, erfährt es sofort beim Ein-

tauchen eine Veränderung von *negativer* Natur und ist anfangs blank; bald aber schwärzt es sich, gewöhnlich von einzelnen Stellen aus fortschreitend, und nie erfolgt die Umkehr eher, als wenn die Schwärzung eine gewisse Ausdehnung erlangt hat, womit dann zugleich die negative Veränderung in eine nachweisbar positive übergegangen ist. Das Kupfer verhält sich in starker wie in verdünnter Flüssigkeit wie ein negativ verändertes Metall, aber seine Veränderung kommt nicht in Betracht gegen die des Eisens.

Hier folgen die, in ihrem Detail noch manche interessante Punkte darbietenden, Versuche.

a) Wenn man Eisen, was in starker Flüssigkeit steht, mit dem vorragenden Ende an einem selbst eisernen Condensator anbringt, während die Flüssigkeit durch einen Streifen destillirten Wassers mit dem Erdboden communicirt, so wird der Condensator stark positiv geladen, was nicht anders seyn kann, wenn das in der Flüssigkeit stehende Ende wirklich negativ verändert worden ist. Wenn man dagegen mit Eisen in stark verdünnter Flüssigkeit (worin es sich schwärzt) denselben Versuch anstellt, so wird der Condensator stark positiv geladen. Manchmal findet man, daß ein Stück Eisen den Condensator positiv ladet, während ein anderes in derselben Flüssigkeit stehendes ihn negativ ladet, und dann findet sich ohne Ausnahme, daß ersteres sich geschwärzt hat, während letzteres blank geblieben ist; eine Coincidenz der Zustände, die ich durch die vielfachsten Abänderungen mit überraschend constanten und augenfälligen Resultaten verfolgt habe. Wendet man eine Flüssigkeit von solcher Verdünnung an, daß ein gegebenes Stück Eisen erst nach einiger Zeit sich darin schwärzt und mit Kupfer das Umkehrungsphänomen zeigt, so findet man durchaus constant, daß, so lange die Schwärzung noch nicht einige Ausdehnung erreicht hat, der Condensator positiv, nachher aber durch dasselbe Stück negativ geladen wird.

Dasselbe Phänomen des successiven Wechsels der Ausschläge kann man auch in einer sehr verdünnten Flüssigkeit, die unter den gewöhnlichen Umständen sofortige Schwärzung und Positivität des Eisens hervorbringt, dadurch erzeugen, daß man das Eisen erst in die starke Flüssigkeit eintaucht, dann mit der anhängenden Flüssigkeit in die verdünnte Lösung versetzt. Unter solchen Umständen dauert es oft ziemlich lange Zeit, daß das Eisen blank bleibt, und eben so lange ladet es auch den Condensator positiv; dieß findet auch (eben so in den vorigen Fällen) noch dann statt, wenn die Schwärzung schon *begonnen* hat; aber noch ehe die ganze Platte davon ergriffen ist, tritt schon ein lebhafter entgegengesetzter Ausschlag ein.

Einigemale habe ich, wenn die Schwärzung schon begonnen hatte, jedoch das Eisen den Condensator noch positiv lud, die scheinbar blanken und passiven Stellen der Oberfläche mit einem höchst zarten Flaum der feinsten metallglänzenden Silbernadeln überzogen gefunden, der jedoch nur gut sichtbar bleibt, so lange man das Eisen in seinen Verhältnissen zur Flüssigkeit nicht stört, dagegen beim Herausziehen sich in einen feinen Schlamm verwandelt. Vielleicht sind die Anfänge dieses krystalinischen Niederschlags selbst schon vor begonnener Schwärzung vorhanden. Inzwischen habe ich anderemale nichts von diesem Phänomen wahrnehmen können.

b) Taucht man zu Eisen, was schon eine Zeit lang in salpetersaurer Silberauflösung gestanden hat, frisches Eisen, so verhält sich das erst eingetauchte Metall stets positiv gegen das hinzugetauchte, wenn jenes activ darin ist, negativ hingegen, wenn es passiv darin ist. Innerhalb der Gränzen des Umkehrungsphänomens kann man daher beliebig einen Ausschlag des Multiplikators nach der einen oder anderen Seite erhalten, je nachdem man das zweite Eisen in der ersten oder zweiten Periode hinzutaucht.

c)

c) Schließt man Kupfer mit Eisen in solcher Verdünnung, daß das Eisen sich gleich anfangs schwärzt, so erfolgt (wie bei verschiedenen Verdünnungen beobachtet wurde) gleich vom Anfange an ein Steigen der Kraft, was erst spät in ein Sinken übergeht. Z. B. in 384facher Verdünnung wurde folgender Gang der successiven Oscillationen beobachtet: 25; 24,5; 24,5; 24; 23,5; um 5 Min. nach der Schließung 21,5; um 1 Stunde 20; um $2\frac{1}{2}$ Stunde 21,5.

d) Taucht man innerhalb der Verdünnungsgrößen des Umkehrungsphänomens das Eisen eine Zeit lang vor dem Kupfer ein, so wird, wenn nach erfolgter Schwärzung das Kupfer zugetaucht wird, das Umkehrungsphänomen nicht erfolgen, sondern das Eisen sich sofort und dauernd positiv gegen das Kupfer zeigen. Taucht man dagegen das Kupfer eine gleich lange Zeit vor dem Eisen, so wird beim nachherigen Hinzutauchen des Eisens das Umkehrungsphänomen wie gewöhnlich eintreten.

e) Das Kupfer theilt, in starker Lösung stehend, einem kupfernen Condensator positive Electricität mit, was für eine negative Veränderung des in der Flüssigkeit stehenden Theils spricht. Bei Verdünnungen, innerhalb deren das Umkehrungsphänomen erfolgt, erhält man keine deutlichen Resultate mehr am Condensator.

f) Stellt man inzwischen in eine Flüssigkeit von solcher Verdünnung (48fache) eine Kupferplatte, und gleichzeitig eine zweite in ein anderes Gefäß mit destillirtem Wasser, verbindet man dann die Platten durch den Multiplicator, die Flüssigkeit der Gefäße aber durch eine, in feine Oeffnungen endigende, gebogene Röhre, welche selbst mit destillirtem Wasser gefüllt ist, so zeigt der Multiplicator die Negativität des in der Silberlösung stehenden Kupfers an.

g) Stellt man Versuche mit ungleichzeitigem Eintauchen homogener Platten an (bei 1 bis 5 Min. Zwischenzeit), so zeigt sich das erst eingetauchte Kupfer positiv

gegen das hinzugetauchte, mag die Flüssigkeit stark oder bis innerhalb der Gränzen des Umkehrungsphänomens verdünnt seyn. Der Ausschlag nach dem hinzutauchen kehrt sich aber immer sehr bald (noch vor 1 Min.) um, mag das Zutauchen in der kürzeren oder längeren Zwischenzeit erfolgen.

h) Combinirt man das Resultat der Versuche *e* und *f* mit *g*, so muß man annehmen, daß die negative Veränderung des Kupfers gleich beim Eintauchen (wo es sich in der That sofort schwärzt) im Maximum ist, und später wieder abnimmt ¹⁾. Als einen unterstützenden Beweis für diese Annahme kann man den Umstand ansehen, daß, wenn man eine Platinplatte längere Zeit in einer mäßig (32- bis 48fach) verdünnten Auflösung hat stehen lassen und dann Kupfer mit Schließung hinzutaucht, der Strom eine vom Anfange an wachsende Kraft zeigt.

i) Mag man das wachsende Metall nach 1 Min. oder nach 5 Min. zutauchen, so erscheint doch innerhalb der Gränzen des Umkehrungsphänomens (32- bis 48facher Verdünnung) die Positivität des erst eingetauchten Metalls *beträchtlich* größer bei Eisen, als bei Kupfer. So z. B. wurden für Eisen bei zwei Versuchen mit verwechselten Platten die Oscillationzahlen 16 und 15,5 für die Anfangskräfte erhalten, für Kupfer dagegen, unter vergleichbaren Umständen 74 und 71. Bemerkung indefs verdient, daß bei diesen Versuchen mit dem Kupfer schon während der ersten zwei Oscillationen eine Verzögerung

1) Dieser Fall kommt öfters vor; besonders auffallend in Schwefelleberlösung bei Kupfer, Wismuth, Platin und anderen Metallen, wo jedoch die Veränderung positiver Natur ist. Es scheinen mir solche Fälle darauf zu beruhen, daß in manchen Flüssigkeiten zwei Veränderungen entgegengesetzter Art, vielleicht durch die verschiedenen Bestandtheile der Flüssigkeit, erfolgen, von denen die eine schnell auf dem Maximum, und überwiegend ist, die andere langsamer fortschreitend jene mindert, wohl selbst bis zur Umkehr, letzteres z. B. bei Zink in Schwefelleberlösung.

sehr sichtbar ist, daher diese Zahlen allerdings nicht zum reinen Maasse der anfänglichen Stromkraft dienen können.

k) Es gelang mir, zwei Eisensorten zu finden, von denen die eine in 24facher Verdünnung sofort sich schwärzte, die andere in derselben Verdünnung dauernd blank blieb. Jene gab bei Schließung mit Platin, was schon längere Zeit (10 Minuten) in dieser Verdünnung gestanden hatte, folgende successive Anfangs - Oscillationszahlen: 18, 16, 15; diese aber 57, 60, 63 und acht Min. nach der Schließung 72. Also bei dem ersten Eisen nahm die Kraft zu, indem das Eisen positiver wurde, bei dem letzten nahm sie ab, indem die Negativität zunahm; und die Anfangskräfte verhielten sich, wenn man von der, wahrscheinlich schon während der ersten zwei Oscillationen merklichen, Aenderung absieht, wie 25,1 zu 1,62. Gewiß ein merkwürdiges Resultat. In einer 32fachen Verdünnung zeigte ein sich unmittelbar schwärzendes Eisen, mit dem lange gestandenen Platin geschlossen, folgende Succession der Oscillationszeiten: 21, 19, 17, 16, 16, 15, 15.

Schließt man Kupfer unmittelbar beim Eintauchen mit Platin, was schon 10 Min. in der Flüssigkeit gestanden hatte, so zeigt sich bei verschiedenen Verdünnungen eine vom Anfange an schwach und langsam steigende Kraft, z. B. in 32facher Verdünnung folgende Oscillationszeiten: 27, 26, 25, 25, 25; auch 5 Min. nachher noch 25. In 24facher Verdünnung: 27, 25, 24,5, 24,5, 24, 24, 24. Sehr weit habe ich den Gang der Wirkungsänderung mit Fleiß hiebei nicht verfolgt; weil Platin, was 10 Min. in salpetersaurer Silberlösung gestanden hat, selbst noch eine langsam fortschreitende Aenderung erfährt, wie weiterhin folgende Versuche (die sich allerdings auf starke Lösung beziehen) zeigen werden.

l) Läßt man ein, sich in einer gegebenen Verdünnung sofort schwärzendes Eisen erst längere Zeit in der Flüssigkeit stehen, ehe man es mit dem Platin, was schon

längere Zeit in derselben Flüssigkeit gestanden hat, schließt, so erhält man eine stärkere Anfangskraft, als wenn man es unmittelbar beim Zutauchen mit dem Platin schließt, was beweist, daß das unter *k* bemerkte Steigen der Stromkraft abhängt von einer Aenderung, die nicht selbst erst durch die Schließung hervorgerufen wird.

In Betreff der vorigen Versuche bemerke ich noch im Allgemeinen, daß nach jedem Versuche die Flüssigkeit, in welcher eine Fällung durch Eisen oder Kupfer stattgefunden hatte, weggeworfen wurde, um nicht bei neuen Versuchen mit einer veränderten Flüssigkeit zu thun zu haben, daß jedoch mit Fleiß auch einige Versuche in derselben Flüssigkeit wiederholt worden sind, welche schon zu einem vorherigen Versuche gleicher Art gedient hatte, um durch das Constante der Resultate den Beweis zu erhalten, daß die angezeigten Wirkungsänderungen der Kette nicht von einer Aenderung der Flüssigkeit abhängen.

8) Ungeachtet ich eine sehr große Anzahl Metalle und Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Umkehrungsphänomene und des Verhaltens, was sie bei ungleichzeitigem Eintauchen darboten, geprüft habe, ist mir doch eine solche Umkehrung in der, der normalen entgegengesetzten Richtung, als vorhin beschrieben worden, sonst bloß noch bei einigen Metallen in gesättigter oder wenig verdünnter Schwefelleberlösung vorgekommen. Hier nämlich zeigen die Combinationen Zinn, Kupfer, Eisen, Wis-muth ebenfalls die Eigenthümlichkeit, aus $- +$ in $+ -$ in kurzer Zeit überzugehen.

Bei Zinn-Kupfer bin ich den hiebei stattfindenden Veränderungen speciell nachgegangen, und es hat sich hieraus ergeben, *a*) daß sowohl Zinn als Kupfer durch Schwefelleberlösung positiv verändert werden, *b*) daß die anfängliche Veränderung des Kupfers viel stärker ist, als die des Zinns, aber schnell in so starkem Verhältnisse abnimmt, daß das Kupfer dadurch bald wieder un-

ter das Zinn gerückt wird. Die Verhältnisse der verschiedenen Metalle in Schwefelleberlösung sind überhaupt so interessant, daß sie eine besondere Betrachtung verdienen. Ich begnüge mich daher hier mit dieser vorläufigen Anzeige.

9) Gewöhnlich pflegt man anzunehmen, daß Platin ein, durch fast alle Flüssigkeiten unveränderliches Metall sey, und am wenigsten dürfte man in der salpetersauren Silberlösung das Vermögen suchen, eine Aenderung daran hervorzubringen. Inzwischen, wie man auch die nachfolgenden Erfahrungen deuten möge, gewiß ist, daß das in diese Lösung eingetauchte Platin bald nach dem Eintauchen ein ganz anderes elektrisches Vermögen zeigt, als späterhin. Im Sinne meiner Ansicht würde ich das Resultat so ausdrücken: Das Platin erfährt im Moment seines Eintauchens eine Aenderung, durch die es beträchtlich an Negativität zunimmt; allein diese Negativität mindert sich fortgehends mit der Zeit ¹⁾. So unwahrscheinlich diese Annahme erscheinen mag, so weiß ich doch den nachfolgenden Thatsachen keine andere Deutung zu geben; und gewiß ist wenigstens, daß alle

1) In meiner Abhandlung in diesen Annalen, Bd. XXXXII S. 508, hatte ich aus dem positiven Verhalten des Platins gegen Gold in salpetersaurer Silberlösung, so wie daraus, daß erst eingetauchtes Platin sich positiv gegen später zugetauchtes in dieser Lösung verhält, geschlossen, daß die Veränderung des Platins in dieser Flüssigkeit positiver Natur sey. Inzwischen kann man aus ersterem Umstande keinen Beweis ziehen, so lange nicht die Veränderungen des Goldes in dieser Flüssigkeit für sich untersucht sind; und letzterer Umstand erklärt sich im Zusammenhange mit den übrigen, im Folgenden mitzutheilenden Versuchen richtiger durch die Abnahme der anfänglichen negativen Veränderung. Wenn übrigens in dieser Abhandlung fast bloß von Aenderungen die Rede ist, die sich vom Anfange an mindern, so darf man hierin nicht etwas Allgemeines suchen. Vielmehr kann man, namentlich in nicht zu concentrirten Flüssigkeiten, in unzähligen Fällen das Wachsen der Veränderungen in der anfänglichen Richtung durch ähnliche als obige Versuche sehr gut verfolgen.

übrigen Erklärungsweisen, die man bei solchen Fällen anzuwenden pflegt, eben so viel dabei unerklärt lassen.

a) Wenn man Platin, in starker salpetersaurer Silberlösung stehend, mit seinem vorragenden Ende an dem kupfernen oder silbernen Condensator mit Hülfe eines feuchten Zwischenblättchens entladet (während auch die obere Condensatorplatte durch ein solches Blättchen mit dem Boden communicirt), so wird der Condensator lebhaft positiv geladen, was eine negative Aenderung des in der Flüssigkeit befindlichen Theils voraussetzt. (Eben so verhält sich Silber bei directer Anbringung am silbernen Condensator). Auch in 32facher Verdünnung war das angegebene Verhalten des Platins noch sehr merkbar.

b) Wenn man zwei Platinplatten, die eine in ein Gefäß mit destillirtem Wasser, die andere in ein Gefäß mit starker salpetersaurer Silberlösung stellt, welche durch einen, halb mit Silberauflösung, halb mit destillirtem Wasser genetzten Papierstreifen communiciren, so verhält sich das Platin in der Silberauflösung als das negative Metall. Es bestätigt sich dies, auch wenn man die Platten, neu gereinigt, wechselt, was überhaupt nie bei Versuchen dieser Art zu übergehen, damit nicht ein ursprünglicher Mangel an Homogenität der Metalle Einfluß gewinne. Die Reinigung des Platins geschah hier, wie bei allen Versuchen dieser Abhandlung, stets so, daß es erst abgetrocknet, dann mit Sandpapier (Glaspapier, Rostpapier), was mit destillirtem Wasser genetzt war, dann noch mit trockenem Sandpapier bestens abgeschleutert wurde.

c) Läßt man eine Platinplatte kürzere oder längere Zeit (1 Min. bis mehrere Stunden) in starker Lösung eingetaucht, und taucht dann eine zweite hinzu, so verhält sich die erste stets positiv, was entweder auf eine wachsende positive oder eine abnehmende negative Aenderung des Platins in der Flüssigkeit deutet. Die vorigen

Versuche haben die Negativität der Aenderung gezeigt, die folgenden werden ihre Abnahme darthun.

d) Man tauche eine Platinplatte und eine Eisenplatte in starke Lösung gleichzeitig mit Schließung ein, und beobachte die Anfangskraft durch die Methode der Oscillationen oder der Ablenkungen. Man wird finden, daß diese Kraft vom Anfange an rasch abnimmt. Daß nun diese Abnahme nicht von der Schließung abhängig sey, ergibt sich aus den folgenden Versuchen.

e) Hat man das Platin längere Zeit in der Flüssigkeit stehen lassen, ehe man das Eisen mit Schließung dazu taucht, so ist die Anfangskraft gleich anfangs beträchtlich geringer, als bei gleichzeitigem Eintauchen und Schließen, die Abnahme aber langsamer. Hier von mehreren Wiederholungen einige Beispiele:

Bei gleichzeitigem Eintauchen und Schließen von Eisen und Platin waren Folgendes die Zeiten der successiven zwei Oscillationen vom Anfange an:

57, 61, 64,5, 68, 70, 72.

Als das Platin schon 5 Minuten in der Flüssigkeit gestanden, ehe das Eisen mit Schließung dazu getaucht ward:

72, 73, 73, 74.

Als das Platin 13 Minuten in der Flüssigkeit gestanden, ehe das Eisen dazu geschlossen ward:

79, 79.

Um jeden Verdacht zu begegnen, daß die vorgängige Schließung bei einem früheren dieser Versuche auf das Resultat des späteren Versuches influirt hätte, war das Platin nicht (um etwa Zeit zu sparen) von einem dieser Versuche zum andern in der Flüssigkeit gelassen, sondern nach jedem Versuche herausgezogen, neu auf angegebene Art gereinigt und die angegebene Zeit abgewartet worden, bevor das frisch abgefeilte Eisen zuge taucht wurde.

Bei einer anderen Versuchsreihe mit anderen Eisen- und Platin-Platten war die Zeit der zwei Anfangs-Oscillationen, wenn beide Platten zugleich mit Schließung eingetaucht wurden, 52, wiederum mit folgender rascher Verlangsamung. Wenn aber das Platin schon 20 Min. in der Flüssigkeit gestanden hatte, ehe das Eisen mit Schließung dazu getaucht wurde, 81, wonach auch die noch beobachteten folgenden vier Oscillationen zu je 2 in 81 Zeittheilen vollbracht wurden.

Bei noch einer anderen Versuchsreihe, wo statt Oscillationen Ablenkungen angewandt wurden, betrug die erste Ausweichung, wenn Platin und Eisen zugleich mit Schließung eingetaucht wurden: 163° mit dem Rückgang auf 8° derselben Seite. War aber das Platin 5 Min. eingetaucht, ehe das Eisen mit Schließung dazu getaucht ward, bloß 82° mit dem Rückgang auf 20° .

Noch ein anderes Mal ward die Kraft beobachtet, welche 5 Minuten nach gleichzeitigem Eintauchen und Schließen beider Platten stattfand, und beträchtlich größer gefunden, als die *Anfangskraft*, welche sich zeigte, wenn das Eisen zum Platin mit Schließung getaucht ward, nachdem letzteres schon eine halbe Stunde in der Flüssigkeit gestanden.

Läßt man Eisen und Platin, *beide* längere Zeit in der Flüssigkeit stehen, bevor man sie schließt, so findet man eben so eine sehr geringe Anfangskraft, als wenn man das Platin allein längere Zeit darin hätte stehen lassen, und diese geringe Kraft bleibt wenigstens mehrere Oscillationen durch (so lange habe ich sie nur verfolgt) constant. Hat man dagegen das Eisen allein lange Zeit in der Flüssigkeit stehen lassen, ehe man das Platin mit Schließung dazu taucht, so ist die Anfangskraft, durch die zwei ersten Oscillationen gemessen, so wenig verschieden von der, welche man erhält, wenn man Platin und Eisen gleichzeitig mit Schließung eintaucht, daß die Verschiedenheit innerhalb der engen Gränzen fällt, wel-

che Wiederholung selbst derselben Versuche nach neuer Reinigung der Platten darbietet, und die Kraft mindert sich ebenfalls rasch.

f) Hat man Platin mit Eisen längere Zeit in starker Lösung geschlossen stehen lassen, so daß die Kraft nur noch sehr gering ist, so erfolgt keine in Betracht kommende Wiederherstellung der Kraft, wenn man die Eisenplatte in der Flüssigkeit bewegt, wofern nur möglichst ein Anwogen an der Platinplatte vermieden wird; eben so wenig, wenn man die Eisenplatte herauszieht, und nach neuem Abfeilen wieder eintaucht ¹⁾); dagegen starke Bewegung der Platinplatte in der Flüssigkeit immer eine partielle, und Herausziehen und Erneuerung der Oberfläche *ungefähr* die volle Wiederherstellung der ursprünglichen Kraft mit sich bringt. (Kleine Unterschiede bei Wiederholung desselben Versuchs erlauben nicht, das Resultat ganz scharf auszusprechen.) Zieht man die Platinplatte heraus, spült sie in destillirtem Wasser ab, trocknet sie über heißen Kohlen und taucht sie nach dem Erkalten wieder zum Eisen hinzu, so verhält sie sich sogar positiver als das Eisen. Doch ist letzterer Versuch nur ein Mal angestellt.

10) Die Veränderung, welche die salpetersaure Silberlösung am Platin hervorbringt, ist keinesweges eine besondere Eigenthümlichkeit dieser Flüssigkeit; vielmehr zeigt sich durch ähnliche Versuche, als die angeführten, das Platin überhaupt durch die verschiedensten Flüssigkeiten elektro-chemischer Veränderungen fähig, die oft sehr auffallend sind; und ganz besonders stark ist diejenige, welche es durch Salpetersäure erleidet, die man gewöhnlich als ein Reinigungsmittel des Platins ansieht. Bloß beiläufig und andeutungsweise, da diese Abhand-

1) Eine unbedeutende, schnell wieder verschwindende, Erhöhung bemerkte ich allerdings öfters, andere Male indess auch wieder das Gegentheil.

lung nicht bestimmt ist, den Gegenstand auszuführen, mögen folgende Versuche darüber hier Platz finden.

Eine Platinplatte *a* wurde 4 Minuten in rectificirter Salpetersäure von 1,280 spec. Gew. stehen gelassen, dann herausgenommen, mit weißem Löschpapier erst abgetrocknet, dann auf das Stärkste mit trockenem Löschpapier abgerieben. Darauf ward sie mit einer anderen, sonst ihr homogenen Platinplatte *b*, deren Oberfläche durch nasses und trocknes Reiben mit Sandpapier völlig erneuert war, durch gleichzeitiges Eintauchen in Kochsalzlösung mittelst meines längsten Multipliers geschlossen. Es erfolgte ein Ausschlag von $+147^{\circ},5$, welcher die Negativität der mit Salpetersäure behandelt gewesenen Platte anzeigte. Die Gränze des Rückganges der Nadel war $-5^{\circ},5$. Der Versuch ward jetzt so wiederholt, daß die Platte *a*, nachdem sie neu mit Sandpapier geschauert, wieder 4 Minuten mit der Salpetersäure in Berührung gelassen, dann abgetrocknet, und stark mit Löschpapier abgerieben worden war, noch überdies 1 Minute lang in destillirtem Wasser hin- und herbewegt, und dann abermals mit Löschpapier getrocknet und stark abgerieben wurde, bevor sie mit der, auf's Neue mit Sandpapier abgeschauerten, Platte *b* in Kochsalzlösung geschlossen wurde. Die Gränzen des ersten Hin- und Rückganges waren jetzt $+145^{\circ},5$; $-41^{\circ},5$; so daß wiederum *a* als negativ erschien. Beide Platten wurden jetzt mit destillirtem Wasser gespült, abgetrocknet, ihre Oberfläche durch sorgfältigstes Abscheuern mit Sandpapier erneuert, und dann der vorige Versuch mit seiner ganzen Procedur des 4 Minuten langen Eintauchens u. s. f. wiederholt, aber mit verwechselten Platten, um jeden Verdacht auszuschließen, daß Mangel an eigentümlicher Homogenität der Platten den Erfolg bedingt habe; der Ausschlag zu Gunsten der Negativität der Platte *b* war jetzt $+157,5$, mit dem Rückgang auf $-27,5$.

Um endlich für beide Platten alles möglichst gleich

zu machen, habe ich zu einer ganz anderen Zeit den Versuch in Salpetersäure von derselben Beschaffenheit, blofs mit folgenden Abänderungen wiederholt. Die eine Platte blieb blofs 3 Minuten in der Säure eingetaucht, sie wurde nachher, wie oben, abgetrocknet, stark mit Löschpapier abgerieben und *zugleich mit der andern*, mit Sandpapier zuvor gereinigten, Platte 1 Minute lang in destillirtem Wasser bewegt, dann beide abgetrocknet und in Kochsalzlösung geschlossen. Der Ausschlag zu Gunsten der mit Salpetersäure behandelten Platte war das eine Mal $+122$ mit dem Rückgang auf -106 ; und noch 7 bis 8 Minuten nachher betrug die Ablenkung ungefähr 6° . Bei Wiederholung des Versuchs mit verwechselten (zuvor neu gereinigten) Platten schlug die Nadel wieder zu Gunsten der Negativität der mit Salpetersäure behandelten Platte so weit aus, dafs sie sich im Kreise nach dieser Richtung' fortdrehte, ungeachtet sie vorher merklich still gestanden; ein Umstand, den ich nicht zu erklären weifs, da 180° das Maximum des ersten Ausschlags scheint seyn zu müssen. Um 5 Minuten nach der Schließung stand die Nadel noch auf $7^\circ,5$.

Zu diesen Resultaten füge man folgende: Das Platin in derselben rectificirten Salpetersäure theilt dem Condensator sehr lebhafte positive Elektricität mit, was für die negative Veränderung des in der Flüssigkeit stehenden Theils spricht. Herausgenommen, vollkommen mit Löschpapier abgetrocknet, und an dem Theile gefafst, welcher mit der Säure in Berührung war, während der andere am Condensator angebracht wird, entsteht immer noch ein ziemlich lebhafter positiver Ausschlag. Selbst dann ist dieser noch deutlich genug, obschon an Stärke sehr vermindert, wenn man die genetzt gewesene Stelle mit dem Löschpapier so stark als möglich abgerieben. Spült man aber die Stelle in destillirtem Wasser ab, so zeigt der Condensator nichts mehr deutlich. Indefs hat uns der viel empfindlichere Multiplicator gelehrt, dafs

selbst jetzt die Veränderung noch nicht vollständig aufgehoben ist. — Auch in rectificirter Salzsäure (von 1,140 spec. Gew.) und rectificirter Schwefelsäure (von 1,580) ladete das Platin den Condensator positiv, und nach Herausnahme und Abtrocknen bestand dieser Ausschlag ebenfalls fort, wenn das Platin an der genetzt gewesenen Stelle gefasst wurde.

Versuche mit ungleichzeitigem Eintauchen beweisen ebenfalls, wie verschieden das Platin durch verschiedene Flüssigkeiten afficirt werden kann. So fand ich bei 3 Minuten Zwischenzeit des Eintauchens stets das erst eingetauchte Platin negativ gegen das zweite in den genannten drei rectificirten, so wie auch noch stärkeren käuflichen Säuren, in Aetzkalklösung (1 Th. in 3 Th. Wasser), in Kochsalzlösung, Bleizuckerlösung, Brunnenwasser; dagegen positiv in salpetersaurer Silberlösung, Schwefelleberlösung, wässriger schwefliger Säure, Kupfervitriollösung.

Der erste Ausschlag in der rectificirten Salzsäure betrug (im Mittel zweier Versuche mit verwechselten Platten) $+21^{\circ},5$ mit dem Rückgang auf -3° ; in der rectificirten Schwefelsäure $+83^{\circ}$, mit dem Rückgang auf -38° ; in der rectificirten Salpetersäure bei zuerst eingetauchter Platte *a* $+148^{\circ},5$ mit dem Rückgang auf $-87^{\circ},5$. Bei zuerst eingetauchter Platte *b* drehte sich die Nadel beim ersten Ausschlage sogar wieder im Kreise.

Man wird nach so auffallenden Beispielen von Veränderungen, welche die Metalle durch stark angreifende Flüssigkeiten erfahren, unstreitig zugeben, daß Veränderungen dieser Art bei der berühmten Becquerel'schen Kette nicht einflußlos seyn können. Die Wirksamkeit dieser Kette wird gewöhnlich von der Wirkung des Kali auf die Salpetersäure abgeleitet, und es ist unzweifelhaft, wie ich mich, frühere Versuche von Nobili und Becquerel bestätigend, überzeugt habe, daß, unabhängig von aller Berührung mit Metallen, hiedurch wirklich ein Strom

entsteht. Allein eben so entscheidend läßt sich darthun, daß es bei der Becquerel'schen Anordnung in der That nicht dieser Strom ist, sondern der durch die Berührung und, wie ich glaube, Veränderung der Metalle von Seiten der heterogenen Flüssigkeiten erweckt wird, von welchem die Hauptwirkung ausgeht. Es ist indess hier nicht der Ort, ausführlich davon zu handeln; ich kehre vielmehr nach dieser Abschweifung zur salpetersauren Silberlösung zurück.

11) Der negative Zustand, welchen das Eisen unmittelbar beim Eintauchen in starker Lösung erhält, ändert sich nachher nur noch wenig; indess lehren die Versuche, daß er einige Momente nach dem Eintauchen noch zunimmt, nachher allmählig und sehr wenig abnimmt.

Mit Oscillationsversuchen kann man diese Umstände nicht nachweisen, weil schon während der ersten zwei Oscillationen die Abnahme wieder beginnt, auch die ganze Kraft zu schwach ist. Indess geht die angegebene Thatsache aus folgenden Umständen hervor.

Ungeachtet die bedeutende Negativität des Eisens in salpetersaurer Silberlösung durch Versuche mit dem Condensator und auf andere Weise zur Genüge dargethan wird, so erhält man doch, wenn man Eisen in starke Lösung eintaucht und später Eisen dazu schließt, immer nur einen geringen Ausschlag durch das ungleichzeitige Eintauchen, in welcher Zwischenzeit (15 Secunden bis 21 Stunden) nach der ersten auch die zweite Platte eingetaucht werden mag; ein Beweis, daß die zweite Platte im Moment des Eintauchens schon fast eben so stark verändert wird, als die erste. Inzwischen zeigt dieser Ausschlag stets eine Negativität der erst eingetauchten Platte an, also kann die Negativität im Moment des Eintauchens doch nicht auf das volle Maximum kommen. Hat man die erste Platte lange Zeit (bei einem Versuche 21 Stunden, bei einem andern 25 Minuten, bei ei-

nem dritten mit verwechselten Platten 53 Min.) eingetaucht gelassen, ehe man die zweite dazu taucht, so erfolgt nach einer Bewegung von wenigen Graden, welche der Negativität der erst eingetauchten Platte entspricht, oder auch nur einem kleinen Ruck auf diese Seite, sofort eine Umkehrung der Nadel auf die entgegengesetzte Seite, und die Kraft fährt dann fort nach dieser Seite zu wachsen (was ich respectiv durch 5 bis 15 Min. bei verschiedenen Versuchen verfolgt habe). Läßt man die erste Platte kürzere Zeit eingetaucht, bevor man die zweite Platte dazu taucht, so findet man bei vergleichenden Versuchen mit jedesmal erneuerter Oberfläche der Platten, daß der erste Ausschlag, obwohl immer nicht bedeutend, doch um so beträchtlicher ist, je früher (bis zu $\frac{1}{4}$ Min.) nach der ersten Platte man die zweite hinzutaucht. So betrug er, bei einer Zwischenzeit von $\frac{1}{4}$ Min. $15^{\circ} \frac{1}{2}$, bei 1 Min. $9^{\circ} \frac{1}{2}$, bei 2 Min. $7^{\circ} \frac{1}{2}$, bei 53 Min. noch keinen ganzen Grad, wonach sofort Umkehrung der Nadel erfolgte. Bei Wiederholung mit verwechselten Platten betrug der erste Ausschlag bei einer Zwischenzeit von 21 Stunden 3° , wonach sofort Umkehrung eintrat. Diese Versuche sind inzwischen bloß mit zwei Platten angestellt, und es wäre möglich, daß bei manchen Eisensorten eine längere Zwischenzeit des Eintauchens oder etwas andere Beschaffenheit im Neutralitätszustande der Lösung sogleich einen positiven Ausschlag für die erst eingetauchte Platte mit sich brächte. In der That kann man nicht vorsichtig genug seyn, Resultate dieser Art zu verallgemeinern, bevor man sie unter mehrfachen Umständen geprüft. Stellt man Versuche dieser Art in Verdünnungen an, in welchen sich das Eisen nicht schwärzt, so findet man, daß für gleiche Zwischenzeit des Eintauchens ein viel stärkerer anfänglicher Ausschlag in der verdünnten, als in der starken Lösung erhalten wird, was bestätigend für den Umstand ist, daß in starker Lösung

die Veränderung sehr schnell erfolgt. Der Versuch wurde bei 1 bis 3 Min. Zwischenzeit in 32facher Verdünnung mit denselben (hier blank bleibenden) Platten, als in der starken Lösung angestellt.

Verbindet man ein, mit starker Lösung, und ein, mit destillirtem Wasser gefülltes, mit einem Papierstreifen, der halb mit jener Lösung, halb mit Wasser genetzt ist, und taucht in das eine Gefäß eine Eisenplatte, in das andere eine Platinplatte, so ist immer das Metall negativ, welches in der Silberlösung steht; sey es Eisen oder Platin; letzteren Falls jedoch beträchtlich stärker, als ersteren Falls.

Schließlich noch folgende Bemerkung: Man wird im Vorigen gesehen haben, wie Versuche über das ungleichzeitige Eintauchen homogener Metalle bei Combination mit anderen Versuchen nützliche Fingerzeige und Bestätigungen für das elektro-chemische Verhältniß der Flüssigkeiten zu den Metallen liefern können. Für sich allein angestellt, begründen sie gar keinen bestimmten Schluß, und man kann, wenn man bloß bei ihnen stehen bleiben will, die größten Anomalien wahrzunehmen glauben, die sich doch bei Combination mit anderen Versuchen sehr wohl wechselseitig mit diesem aufklären. In verdünnten Flüssigkeiten ist oft der Ausschlag entgegengesetzt, als in concentrirten, und oft kehrt sich, namentlich in jenen, der erste Ausschlag sogar um. In nicht seltenen Fällen ist der Ausschlag entgegengesetzt, je nachdem man kürzere oder längere Zeit zwischen dem Eintauchen der ersten und Zutauchen der zweiten Platte verfließen läßt, und diese Resultate sind, unter Beibehaltung derselben Umstände, auch bei Versuchen mit verwechselten Platten, durchaus constant. Dieselbe Flüssigkeit äußert ferner dabei auf die verschiedenen Metalle den verschiedensten Einfluß; wie denn z. B. in Kochsalzlösung bei 3 Min. Zwischenzeit das erst ein-

getauchte Metall negativ ist bei Platin, Silber, Zinn, Blei; positiv bei Kupfer, Eisen, Antimon, bei destillirtem Zink endlich aus positiv in negativ umschlagend u. s. f.

Ich übergehe hier weitere Details; indess schien es mir nützlich, dieß hier vorläufig über diesen Gegenstand anzuführen, damit man nicht in der Zeitdifferenz des Eintauchens einen Einfluß suche, der an sich nach einer bestimmten Richtung wirkt. Alles kommt darauf an, wie die Veränderungen der Metalle durch die Flüssigkeiten sich im Moment des Eintauchens gestalten, und nach welcher Richtung sie von da fortschreiten. So weit meine bisherigen Versuche reichen, zeigt der Umstand, daß das erst eingetauchte Metall z. B. positiv wird, stets einen von folgenden beiden Fällen an: entweder die Flüssigkeit ändert das Metall positiv, und diese Aenderung nimmt vom Moment des Eintauchens an zu, oder sie ändert das Metall negativ, und diese Aenderung nimmt vom Moment des Eintauchens an ab. Welcher von beiden Fällen stattfindet, läßt sich dann leicht durch Hinzufügung von Versuchen mit dem Condensator und mit Ketten, wo das Metall mit der betreffenden Flüssigkeit und destillirtem Wasser zugleich combinirt wird, entscheiden. Inzwischen, obschon meine bisherigen Versuche mir keinen Ausnahmefall von diesen Beziehungen gezeigt haben, sind sie doch noch nicht vervielfältigt genug, um diese Beziehungen schon jetzt als vollkommen und allgemein gesichert festzustellen.