I. Einige Versuche zur Theorie des Galvanismus; von Gustav Theodor Fechner.

Die nachfolgenden Versuche waren eigentlich bestimmt, anderen Untersuchungen eingereiht zu werden, indess veranlassen mich einige, vom verehrten Hrn. Herausgeber dieser Annalen in Betreff meiner Abhandlung »über Rechtfertigung der Contact-Theorie« an mich gerichtete Bemerkungen, dieselben hier vorläufig besonders mitzutheilen ¹).

1) Der folgende Versuch thut zwei Umstände in Verbindung dar, die ich in meinen Maafsbestimmungen über die galvanische Kette durch viel mühsamere Maassnahmen einzeln ermittelt habe, nämlich: *a*) dafs der Widerstand des Uebergangs sich nicht ändert an einer Platte, mag sie als Zwischenplatte oder als erregende Platte dienen; *b*) dafs das Gesetz der galvanischen Spannungsreihe, nach welchem beispielsweise der Abstand des Zinks vom Platin eben so grofs ist, als die Summe der Abstände des Zinks vom Kupfer und des Kupfers vom Platin, sich auch für die geschlossene Kette bestätigt.

Man ordne in zwei Trügen eine Platinplatte, eine Zinkplatte und zwei Kupferplatten so an, wie es die Figur 1 zeigt. Man hat dann eine Kette aus zwei Elementen; Platin-Kupfer und Kupfer-Zink, deren Ströme nach derselben

1) In genannter Abhandlung (Bd. XLII, S. 481) bitte ich Folgendes zu berichtigen: S. 494 Z. 19 v. oben statt *durch* l. *vor* — S. 495 Z. 1 v. unten st. *nur* l. *nun* — S. 497 Z. 12 v. u. st. *Betrachtungen* l. *Beobachtungen* — S. 505 Z. 8 v. u. st. *Salpetersäure* l. *Salpetersalzsäure* — S. 506 Z. 5, 6 und 9 v. o. st. *Platinplatte*, *hatte* und *Platte* l. respective: *Platinplatten*, *hatten* und *Platten*.

Richtung gehen. (Irgendwo ist ein Multiplikator zur Messung eingeschaltet.)

Ein zweites Mal ordne man dieselben Platten unter denselben Umständen so an, wie Fig. 2 zeigt. Man hat jetzt ein einziges Element: Platin-Zink, nebst einen Zwischenbogen, der durch die homogenen Kupferplatten KK gebildet wird.

Die Kraft des Stroms ist in beiden Fällen auf das Vollkommenste gleich.

Ich habe diesen Versuch theils in destillirtem, theils in stark saurem Wasser, bei verschiedenen Abständen, als auch mit andern, als den angegebenen Metallen angestellt. Als Multiplikator wurde mit Fleiß ein solcher von möglichst geringem Leitungswiderstande angewandt.

Im Zusammenhange mit dem vorigen steht, dafs,

wenn man in einer, nach dem Schema der Figur 4 aus vier verschiedenen Metallen, P , Z , Z' , P' zusammengesetzten Kette die Stellen von Z und P' vertauscht, die Kraft der Kette un geändert bleibt. Die angewandten Metalle waren: P Platin, Z Zink, Z' Kupfer, P' Eisen, die Flüssigkeit war schwefelsaures Wasser.

2) Den folgenden Versuch entlehne ich hier, der Verwandtschaft des Gegenstandes wegen, aus meinen Maafsbestimmungen, S. 132. Er beweist (was ich ausserdem durch viele andere Versuche bewiesen habe), dafs zu *Anfange der Schliessung* der Uebergangswiderstand gleich ist für kupferne und zinkne Zwischenbogen (er nimmt aber rascher zu für erstere). Hier indess wird dieser Versuch von mir nur als ein Einwand mehr gegen die chemische Theorie des Galvanismus angeführt.

Wenn man zwei Tröge hat, in die man ein wirksames Plattenpaar K , Z , nebst einem Zwischenbogen

aus zwei homogenen Platten a, a , entweder von Zink oder von Kupfer, eingesetzt, und man füllt den einen Trog mit bloßem Brunnenwasser, den andern mit schwefelsaurem Brunnenwasser, so ist die anfängliche Wirkung (unmittelbar nach der Schließung gemessen) gleich für folgende vier

I.	Zwischenbogen von Zink; saures Wasser bei Z
II.	- - - - - K
III.	- - - Kupfer - - - Z
IV.	- - - - - K

Aber die Wirkungsabnahme ist schneller, wenn sich das saure Wasser bei Z , als wenn es sich bei K befindet, so daß in späteren Perioden nach der Schließung allerdings ein Unterschied der Anordnung bemerklich wird. Ueber die näheren Umstände des Versuchs s. meine Maaßbestimmungen. Der Versuch über jede Combination ist mit aller Sorgfalt und gleichbleibendem Resultat zwei Mal angestellt worden. Die Schwierigkeit, die Gleichheit der Wirkung in diesen vier Fällen nach der chemischen Theorie zu erklären, bietet sich von selbst dar.

3) Nachstehende Versuche sind Seitenstücke zu demjenigen Versuche, welchen ich in diesen Ann. Bd. XLII S. 508 unter No. 4 angeführt habe, und dürften nicht minder schwierig von der chemischen Theorie zu erklären seyn. Sie jetzt anzustellen, wurde ich durch eine Bemerkung des verehrten Hrn. Herausgebers dieser Annalen veranlaßt; ich werde aber bei künftigen Untersuchungen auf Ketten dieser Art zurückkommen müssen.

a) In den beiden Trögen der Figur 4 wurden zwei Platinplatten P, P' und zwei Zinkplatten Z, Z' auf die in der Figur angedeutete Weise verbunden, und beide Tröge mit destillirtem Wasser gefüllt. Eine solche Combination kann weder nach der Contact-Theorie noch nach der chemischen Theorie Wirkung geben, wenn so-

wohl die Platten P , P' als Z , Z' homogen sind. Da aber namentlich die Zinkplatten schwer von ganz homogener Beschaffenheit zu erlangen sind, so wird in der Regel ein kleiner Ausschlag des, in diese Combination eingeschalteten, Multipliers sich zeigen. Während nun dieser schwache Ausschlag eine Richtung der Strömung zu erkennen gab, wie sie durch die Pfeile bei den Verbindungsbögen angedeutet ist, was (nach der chemischen Theorie) ein Ueberwiegen der Wirkung im Trog A voraussetzt, wurde ein Theil des Wassers im Trog B durch Kochsalzlösung ersetzt. Nach der chemischen Theorie war zu erwarten, daß der anfangs schwache Ausschlag sich jetzt lebhaft umkehrte, nach der Contact-Theorie dagegen, daß er (bloß vermöge des verminderten Leitungswiderstandes im Trog B) sich nach derselben Richtung vergrößerte, die er schon vorher hatte. Der Erfolg fiel auf letzte Weise aus. Also während der combinirten Schließung zeigte der Trog A mit Wasser das Uebergewicht über den Trog B mit Kochsalzlösung. Als dagegen jeder Trog für sich mittelst desselben Multipliers zur Kette geschlossen ward, verhielt sich die Kraft von A zur Kraft von B wie 1 : 29,4.

Nach der Contact-Theorie findet nicht die geringste Schwierigkeit statt, den Umstand zu erklären, warum eine Kette A , die, für sich geschlossen, schwächer als B wirkt, doch, bei Schließung in entgegengesetzter Richtung mit ihr ¹⁾, dieselbe überwiegt. Denn die Kraft der Ketten wird theils durch den elektromotorischen Abstand der sie zusammensetzenden Metalle, theils durch den Leitungswiderstand der ganzen Kette bestimmt. Werden nun zwei Ketten, jede besonders geschlossen, so kann B das

1) Mit Rücksicht auf Versuch 1 kommt in der That die in Fig. 4 bezeichnete Anordnung auch nach der Contact-Theorie auf dasselbe heraus, als wenn man beide einfache Ketten PZ $P'Z'$ einander entgegengesetzte. Die Wirkung der Kette ändert sich nämlich nicht wenn Z und P' ihre Stellen vertauschen.

Uebergewicht über *A* erhalten, auch wenn *B* hinsichtlich ersteren Punkts in Nachtheil gegen *A* steht, wofern nur *B* in zweiter Hinsicht in um so überwiegenderem Vortheile steht; werden aber beide zu derselben Kette in entgegengesetzter Richtung combinirt, so muß der Ausschlag bloß von ersterem Umstande abhängen, weil dann der zweite Umstand (da der Strom der einen Kette die andere mit durchlaufen muß) beiden gemeinschaftlich wird.

b) Das Ergebniss folgenden Versuches stimmt ganz mit dem vorigen überein, nur ist das Resultat noch auffallender. Die Anordnung war anfangs ganz wie im Versuche *a*, nur waren die Platinplatten durch Kupferplatten ersetzt. In beiden Trögen fand sich ebenfalls destillirtes Wasser. Es entstand wieder ein kleiner Ausschlag zu Gunsten des Trogs *A*. Jetzt wurde ein Theil des destillirten Wassers im Troge *B* durch rauchende Salpetersäure ersetzt, so daß an *Z'* die lebhafteste Gasentwicklung eintrat. Auch in diesem Falle nahm der Ausschlag nach der anfänglichen Richtung, welche durch die Pfeile bezeichnet ist, zu. Als dann jeder Trog für sich geschlossen wurde, verhielt sich die Kraft des Trogs *A* zur Kraft des Trogs *B* wie 1 : 813.

Ich habe noch einige abgeänderte Versuche dieser Art von ganz analogem Erfolge angestellt, die ich nicht auführe, da sie nicht mehr und nicht weniger beweisen, als die beiden vorigen.

Man muß freilich, wenn man Versuche dieser Art auch mit anderen Metallen und anderen Flüssigkeiten als hier angegeben anstellt, *nicht immer* erwarten, daß der Ausschlag nach der ersten Richtung zunehmen werde; er kann sich, bei Verstärkung der Flüssigkeit im Troge *B*, auch zuweilen wirklich umkehren, wie es die chemische Theorie erwartet, aber diese Umkehrung ist verhältnißmäßig nur schwach, wie sehr man auch die Flüssigkeit verstärken mag, und die Wirkung der combinir-

ten Ketten A und B ist aufser Verhältniß geringer, als der Ueberschuß der Kette B (mit sehr verstärkter Flüssigkeit) über A in getrenntem Zustande; so daß die Schwierigkeit für die chemische Theorie im Grunde selbst hier noch fortbesteht.

Diese Fälle erklären sich aus Veränderungen, welche die Metalle im Troge B durch die hinzugefügte Flüssigkeit erfahren, wodurch nach Umständen der Abstand der Platten Z' , P' größer oder kleiner als der Abstand der Platten Z , P werden kann.

Eigentlich lassen sich daher solche Versuche, wo verschiedene Flüssigkeiten mit den Metallen in Berührung kommen, gar nicht ohne Rücksicht auf diese Veränderungen genau betrachten. *Sowohl aus Faraday's, als Daniell's, als Becquerel's u. s. w. Versuchen mit Ketten ohne Contact heterogener Metalle lassen sich daher bis jetzt auch nicht die geringsten reinen Folgerungen ziehen, so lange nicht dieser verändernde Einfluß der Flüssigkeiten auf die Metalle in Abzug gebracht ist, wo aber dann vielleicht das ganze Resultat verschwinden wird.* Meine Versuche über diesen Gegenstand sind unterbrochen worden; ich hoffe sie aber bald wieder aufnehmen zu können, und denke wohl, es wird sich ein bestimmtes Resultat in diesem Bezuge finden lassen. Unter vielen merkwürdigen Thatsachen, die aus diesen Veränderungen der elektromotorischen Beschaffenheit der Metalle durch die Flüssigkeit hervorgehen, und die ich künftig in Zusammenhang zu betrachten gedenke, will ich hier nur beispielsweise (unter No. 4) folgende erwähnen, zugleich eine neue Aufgabe der Erklärung für die chemische Theorie:

4) Der nachstehende Versuch beweist, daß unter Umständen, bei Verstärkung der chemischen Wirkung mittelst Verstärkung der Leitungsflüssigkeit, die Wirkung der Kette abnimmt, statt zuzunehmen.

Eine Zink-Kupferplatte wurde mittelst eines Multi-

plicators von außerordentlich großem Leitungswiderstande ¹⁾ (so daß der Widerstand der Flüssigkeit in der Kette nicht merklich dagegen in Betracht kam) einmal in ganz schwach salpetersaurem Wasser, das andere Mal (nach zuvoriger Reinigung der Platten) in so stark mit rauchender Salpetersäure versetztem Wasser, daß sowohl am Kupfer als Zink sehr lebhaft Gasentwicklung eintrat, geschlossen. Die Kraft in der ganz schwachen Säure verhält sich zur Kraft in der starken Säure wie 1,00 zu 0,72: war also in letzterer merklich um $\frac{1}{4}$ kleiner. Wie soll man dies nach der chemischen Theorie erklären? Nach der Contact-Theorie ist die Erklärung diese: durch die Zufügung der vielen Salpetersäure wird freilich der Leitungswiderstand der Flüssigkeit vermindert; dies gewährt aber bei Schluß mit einem so langen Multiplicator, gegen welchen der Widerstand der Flüssigkeit ohnehin verschwindet, keinen Nutzen; außerdem bewirkt die Salpetersäure eine Veränderung der Art an den Metallen, daß ihre elektromotorische Wirkung dadurch verringert wird; und hiedurch wird der verminderte Effect in dem stark sauren Wasser bedingt. Thatsachen, welche zeigen, daß diese Erklärung die richtige sey, wird man in späteren Untersuchungen von mir nicht vermissen. Natürlich übrigens muß der Erfolg gerade entgegengesetzt ausfallen, wenn man statt eines Multiplicators von großem Widerstande einen solchen von kleinem Widerstande anwendet. In der That, als der Versuch mit einem, nur eine kurze Drahtlänge enthaltenden Multiplicator ganz unter denselben Umständen wiederholt wurde, zeigte sich die Kraft in der starken Säure nahe acht Mal so groß als in der schwachen; wir haben hier also das bemerkenswerthe Resultat, daß die-

1) Dieser Multiplicator, auf dessen, für gewisse Versuche ausgezeichnete, Wirkungen ich bei anderen Versuchen zurückkommen werde, besteht aus einer Länge von mehr als 16000 Fuß ganz dünnen Kupferdraht.

selbe Verstärkung der Leitungsflüssigkeit, welche bei einem kurzen Multiplicator die Kraft vermehrt, dagegen bei einem langen solche vermindert.

Solche Fälle lassen sich übrigens nach anderweiten Versuchen über die Veränderungen der Metalle durch die Flüssigkeiten beliebig voraussagen, und ich werde später Gelegenheit nehmen, mehrere dergleichen mitzutheilen.

II. *Untersuchungen über Elektrizität, mit besonderer Rücksicht auf die Theorie der galvanischen Kette; von P. S. Munck af Rosenschöld in Lund.*

(Schluß von S. 227.)

B. Ueber die bei geschlossenen galvanischen Ketten eintretenden Ladungserscheinungen.

Bisber sind nur Beispiele der Ladung angeführt, wo keine Erregungsstelle im Umfange der zu ladenden Körper statt findet, wie solches der Fall ist, wenn nur homogene Leiter angewandt werden. Setzt man eine Combination heterogener, besonders starrer und flüssiger Stoffe der Einwirkung eines elektrischen Stromes aus, sind zwar die Erscheinungen, obgleich weit mehr in die Augen fallend, der Hauptsache nach dieselben; der innere Vorgang der Ladung aber ist ein ganz anderer, dessen richtige Erklärung für die Theorie der galvanischen Kette von größter Wichtigkeit ist. Ritter's Ladungssäule besteht, wie bekannt ist, aus Scheiben von nur einem Metalle, z. B. Kupfer und feuchter Pappe, die wechselsweise über einander gelegt werden. Weil hier die Spannungen zwischen dem Metalle und der Flüssigkeit, der