Oberflächenänderung des Kupfers in stärkeren Säuregraden schliessen lässt.

Ist das spec. Gewicht der Schwefelsäure = 1,050, so liefern beiderlei Kupfer die Potentialdifferenz 0,924 D.; für $\Delta = 1,075$ zeigt das ältere Kupfer das Maximum = 0,929 D., meist jedoch nur 0,914 D., während die Hamburger Sorte erst in der Säure vom spec. Gewicht 1,133 den Maximalbetrag = 0,933 D. liefert. Stärkere Säuren lassen in dem Verhalten der verschiedenen Kupferdrähte einen Unterschied nicht mehr erkennen.

Addirt man zu der Potentialdifferenz:

diejenige der Combination:

so resultirt die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes:

Für Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,075 und Kupfersulfat vom spec. Gewicht 1,004 ist:

$$a = 0,914 \text{ D.}, \quad b = 0,109 \text{ D.}^1)$$

Somit $a + b = 1,023 \text{ D.}$, während die directe Beobachtung 1,024 D. ergibt.

München, im Juli 1882.

VII. Ueber Amalgamationsströme; von H. Haga.

(Hierzu Taf. VI Fig. 4–5 a–g).

Der Moser'sche Versuch²⁾, wobei die Amalgamation von Zink einen galvanischen Strom hervorzurufen im Stande ist, veranlasste Obach³⁾ zur Untersuchung, ob nicht etwa durch die der Amalgamation begleitenden Temperaturänderung bedingte Thermoströme mit im Spiele wären. Rasch nacheinander wurden die Ausschläge des Amalgamations-

1) Diese Zahl entstammt einer früheren Arbeit: Sitzungsab. der kgl. Acad. d. Wiss. p. 14. 1882. Wied. Ann. 15. p. 399. 1882.

2) Dove's Repertorium 2. p. 117–118. 1838. Wied. Galvan. 1. p. 790. 1872.

3) Obach, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 300. 1876.

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

stromes und des durch ein dem Zink ganz nahe liegendes Thermoelement fließenden Stromes bestimmt, und sehr deutlich zeigte die graphische Darstellung der Versuche ein gleichzeitiges Wachsen und Abnehmen beider Ströme. Bei den anderen untersuchten Metallen Zinn und Cadmium wurde dasselbe gefunden.

Doch machte neulich in diesen Annalen Exner die Bemerkung, dass trotzdem ein wirklicher Amalgamationsstrom bestehen könnte, und in der That vermögen die Obach'schen Versuche nicht zu entscheiden, ob nicht entweder die Summe oder die Differenz eines Amalgamationsstromes und des Thermostromes beobachtet wurde.

Meiner Meinung nach genügt es nicht, blos den gleichen Verlauf der Thermo- und Amalgamationsströme anzuzeigen, sondern durch quantitative Versuche zu entscheiden, ob die bei der Amalgamation entstehende Temperaturdifferenz zur Erklärung des beobachteten Stromes ausreicht.

Die Vorrichtung, welche sich am zweckmässigsten erwies, war folgende. An einer Röhre *A* (125 mm lang, 17 mm Durchmesser) war ein 400 mm langes Capillarrohr angeschmolzen, welches rechtwinklig umgebogen wurde (Fig. 4) und mittelst eines gut schliessenden Kautschukstopfens in einem Tubulus einer Röhre *B* endete, welche sich in einem grossen Gefäss *C* befand. In *A*, das Capillarrohr, und *B* wurde reines Quecksilber gegossen. Ein chemisch reiner Zinkstab 7,5 mm Durchmesser, an dem ein Zinkdraht angelöthet war, wurde in *A* hineingetaucht; die Löthstelle wurde sorgfältig lackirt. Um den Stab wurde eine aus Platin- und Eisendraht bestehende Thermonadel spiralförmig gewunden. In *B* war ein Eisendraht dessen anderes Ende, wie die der drei aus *A* kommenden Drähte, an Kupferdrähte angelöthet waren; die Löthstellen waren ganz nahe bei *B* zusammengebunden, wurden also durch das Wasser in *C* auf gleicher Temperatur gehalten.

Die Kupferdrähte führten zu zwei Commutatoren und zum Thomson'schen Galvanometer mit kleinem Widerstande; auch war ein Stöpselrheostat eingeschaltet. Es konnten also beobachtet werden die durch den Strom in der

Thermonadel und die durch den Amalgamationsstrom verursachte Ablenkung; durch Einschaltung bekannter Widerstände konnte der Widerstand leicht gefunden werden. Das Wasser in *C* wurde ein wenig erwärmt und einige Zeit mittelst Circulation auf constanter Temperatur erhalten, die etwa 5° höher war als in *A*, damit ohne grosse Fehler Proportionalität angenommen werden konnte zwischen der Intensität des Thermostromes und der Temperaturdifferenz; durch Einschaltung bekannter Widerstände wurde der Ausschlag innerhalb der Scala gehalten. So konnte berechnet werden: die Grösse des Ausschlages bei 1° C. Temperaturdifferenz und einem Widerstande von 1 S.-E. in der Thermonadel und auch in der Kette: Zink — Zinkamalgam — Quecksilber — Eisen. Die Temperaturänderung bei der Amalgamation konnte also mittelst der Thermonadel gefunden werden und verglichen mit der aus dem Amalgamationsstrom abgeleiteten. Falls kein wahrer Amalgamationsstrom besteht, müssen die beiden Bestimmungen einander gleich sein.

Vor dem Anfang der Versuche wurde immer so lange gewartet, bis alles dieselbe Temperatur angenommen hatte; die Ausschläge waren anfangs sehr klein, nahmen aber rasch zu, sodass genaue Messungen unmöglich waren, erst nach einiger Zeit wurde dieses möglich, wenn nämlich das flüssige Amalgam stieg, und dadurch oben die Amalgamation geringer wurde (am Ende des Versuchs waren die Stäbe immer conisch); die Wärme drang von aussen allmählich durch, und es entstand ein Wendepunkt, wenn gleichviel Wärme von aussen zugeführt wurde, wie zu der Amalgamation nöthig war. In der Nähe dieses Wendepunktes wurden die Versuche genommen. Immer wurden drei Ablesungen bei verschiedenen Ständen der Commutatoren gemacht, und abwechselnd wurde der Strom in der Thermonadel und der Amalgamationsstrom beobachtet. Als Beispiel theile ich folgenden Versuch mit; die Zahlen sind doppelte Ausschläge in Scalentheilen (mm):

Amalgamationsstrom:	127,5	149,7	163,0	167,2	166,4	160,4
Strom in der Thermonadel:	161,0	179,7	190,3	192,2	189,2	

Widerstand der Kette: Zn — Hg — Fe 1,2 S.-E.

„ „ Thermonadel: 2,95 S.-E.

57*

In der Kette gab 1°C . bei 1 S.-E. einen doppelten Ausschlag von 127,6 Scalentheilen. In der Thermonadel gab 1°C . bei 1 S.-E. einen doppelten Ausschlag von 342,4 Scalentheilen.

Hieraus berechnet man die

	Temperaturdifferenz					
aus dem Amalgamationsstrom:	1,19 $^{\circ}$	1,41	1,53	1,57	1,565	1,51
„ „ Thermoström:		1,38	1,55	1,64	1,69	1,63

Graphisch (Fig. 5_a) sieht man die Uebereinstimmung besser; in derselben Weise habe ich die anderen Versuche dargestellt. Die aus dem Amalgamationsstrom berechneten Temperaturänderungen sind mit (*), die aus dem Thermoströme abgeleiteten mit (⊙) angedeutet. Eine Ordinate von der Länge von 0,5 cm entspricht $0,1^{\circ}\text{C}$. über die unten stehende Temperaturänderung.

Die Unterschiede zwischen den Curven rühren zum grössten Theile von der nicht sehr genauen Bestimmung der thermoelectrischen Constante her: ein kleiner Fehler in der Temperatur hat ja schon merklichen Einfluss, und dass es Beobachtungsfehler sind, zeigt sich dadurch deutlich, dass bisweilen die Temperaturänderung mittelst der Thermonadel, bisweilen die aus dem Amalgamationsstrom bestimmte, die grössere ist.

Folgender Umstand ist die Ursache der Unterschiede in den absoluten Werthen der Temperaturänderungen bei der Amalgamation: Ein neuer Zinkstab, auch wenn er mit Glasscherben von der äusseren Schicht befreit war, amalgamirte viel schwerer, als wenn er nach einmaligem Gebrauch wieder in reines Quecksilber eingetaucht wurde.

Die übrigen von Obach untersuchten Combinationen stimmen so sehr mit der Kette Zn — Hg überein, dass, sie in ähnlicher Weise zu prüfen, mir überflüssig schien, und ebenfalls die von Ayrton und Perry¹⁾ angegebene Combination (Mg—Hg—Pt) nach den Versuchen Goossens.²⁾

Die Gründe, weshalb diese Kette sich ganz anders wie Zn—Hg—Pt verhalten sollte, sind, mir wenigstens, nicht sehr klar; nimmt man reines Zink, so verschwindet der Einfluss

1) Ayrton u. Perry, Proc. Lond. Roy. Soc. 27. p. 221. 1878.

2) Goossens, Wied. Ann. 16. p. 551. 1882.

der Beimischungen, die bei Ayrton und Perry eine so grosse Rolle spielen.

Ich glaube deshalb behaupten zu können, dass die Ströme, welche man beim Eintauchen von Metallen in Quecksilber beobachtet, nur die durch die bei der Amalgamation stattfindenden Temperaturänderungen bedingten Thermoströme sind.

Physik. Cabinet d. Polytechnic. Delft, Juli 1882.

VIII. *Erklärung der electrischen Schatten in freier Luft; von P. Riess.*

Diese Schatten sind vielfach beobachtet, aber, so viel ich weiss, noch nicht erklärt worden. Eine einfache Erklärung der Entstehung der Schatten und ihrer Eigenthümlichkeiten lässt sich aus dem Satze herleiten, den ich in diesen Annalen 15. p. 336 aufgestellt habe. Dieser Satz lautet: Eine electrisirte Fläche leuchtet in freier Luft nur an den Stellen, die von einem entgegengesetzt electrischen Luftstrome getroffen werden. — An den Stellen also, wo dieser Luftstrom entladen worden (durch einen in ihn gestellten Körper, den Zwischenkörper, wenn er leitend ist) leuchtet die Fläche nicht, es entsteht auf ihr der Schatten, dessen Form von der des Zwischenkörpers und von der entladenen Luftmenge bestimmt wird. Ist der Luftstrom nicht entladen, sondern nur abgelenkt durch einen nichtleitenden Zwischenkörper, so entsteht kein Schatten, weil der abgelenkte Strom durch Abstossung von dem stehn gebliebenen Theile des Stromes in seine frühere Richtung zurückgebracht ist. Diese Abstossung wird, wie folgt, augenfällig gemacht. Bei schwach wirkender Maschine wirft ein schmaler nichtleitender Zwischenkörper einen Schatten, der bei stärker wirkender Maschine verschwindet. Die ungenügende electrische Dichtigkeit des Luftstroms und damit die Abstossung seines abgelenkten Theiles ist hier ver-

Fig. 5.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.