

## 9. *Die Wirkung des Magnetismus auf die electromotorische Kraft; von Alfred H. Bucherer.*

---

Die Frage der Beeinflussung der electromotorischen Kraft eines electrochemischen Systems durch äussere Kräfte — wie unter anderem durch die Schwerkraft und durch einen constanten Druck — ist der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Während sich im allgemeinen eine solche Beeinflussung im Sinne der Theorie nachweisen liess, haben sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Untersuchungen über eine Einwirkung des Magnetismus auf die Kraft eines Elementes, dessen eine oder beide Electroden aus paramagnetischem Material bestehen, zu widersprechenden Resultaten geführt. Aus diesem Grunde schien eine neue Untersuchung dieser Frage nützlich. Bevor ich die Ergebnisse derselben darstelle, sei es gestattet, einen kurzen Ueberblick über die bisherigen Forschungen zu geben.

Ira Remsen<sup>1)</sup> fand im Jahre 1881, dass ein Eisenstab, welcher in einer Kupfervitriollösung in ein magnetisches Feld gebracht wird, an den Stellen höherer magnetischer Intensität weniger rasch angegriffen wird, als an solchen geringerer Intensität, ein Umstand, welcher sich durch die Vertheilung des entstehenden Kupferniederschlags auf dem Stabe offenbart. Nachdem so der Einfluss der Magnetisirung auf den Vorgang der Lösung des magnetisirten Eisens festgestellt war, lag es nahe, Einwirkungen des Magnetismus auf die electromotorische Kraft eines Elementes, welches Eisenelectroden enthält, von welcher die eine sich im Felde und die andere ausserhalb desselben befindet, zu vermuthen.

Th. Gross<sup>2)</sup> wies zuerst eine solche Einwirkung nach. Seine Beobachtungen sind die folgenden. In concentrirten Lösungen von  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeSO}_4$  sind keine bestimmten Ströme

---

1) Ira Remsen, La Lumière Electr. 4. p. 126. 1882.

2) Th. Gross, Sitzungsber. der kais. Ak. der Wiss. 92. Dec. 1885.

beobachtbar. In Lösungen von  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  geht der Strom innerhalb der Lösung von der magnetisirten zur nicht magnetisirten Electrode. Gross beobachtete, dass der Strom zuerst in einer Richtung fliesst und dann sich umkehrt, um in dieser zweiten Richtung constant zu werden. Der Schluss, welchen Gross aus seinen Experimenten zieht, ist, dass die Richtung der Ströme dadurch bestimmt werde, dass das „höchste electriche Potential“ an derjenigen Electrode vorhanden sei, an welcher das Maximum der Arbeit geleistet werde. Eine Möglichkeit von Concentrationsströmen verwirft er aus dem Grunde, dass diese eine von der beobachteten verschiedene Richtung haben müssten, indem ein Concentrationsstrom innerhalb der Lösung immer von der verdünnteren Lösung zur concentrirteren gehen müsse, während bei seinen Versuchen die in der concentrirten Lösung befindliche magnetisirte Electrode die Anode war.

Andrews<sup>1)</sup> unternahm ähnliche Experimente. Die von ihm verwandten Lösungen sind fast durchgehends starke Oxydationsmittel. Er beobachtet dieselbe Stromrichtung wie Gross bei Electrolyten, welche Ferrisalze liefern. Bei Verwendung von Salzsäure und Schwefelsäure dagegen die entgegengesetzte Stromrichtung. Er bringt den Umstand, dass die magnetisirte Electrode die Anode ist, in Zusammenhang mit der anscheinend grösseren Lösungsgeschwindigkeit derselben. In demselben Jahre veröffentlichten Rowland und Bell<sup>2)</sup> die Ergebnisse ihrer Forschungen. Zur Erklärung der von ihnen beobachteten Ströme nehmen sie an, dass die primäre Wirkung des Magnetismus darin bestände, die magnetisirte Electrode zur Kathode zu machen, indem der Angriff der Säure bez. des Electrolyten auf das Eisen an solchen Stellen verringert oder aufgehoben werde, wo die Aenderung des Quadrates der magnetischen Intensität ein Maximum erreicht. Der permanente Strom in der entgegengesetzten Richtung sei dann einer secundären Wirkung zuzuschreiben. Rowland meint, die Auflösung des Eisens eines Magnetpoles erzeuge offenbar weniger Arbeit, als wenn dieses Eisen nicht magneti-

---

1) Andrews, Proc. Roy. Soc. **42.** p. 459—469. 1887; **44.** p. 152.

2) Henry A. Rowland u. Louis Bell, Am. Journ. **36.** p. 46.

sirt wäre. G. O. Squier<sup>1)</sup>, welcher auch die Beeinflussung der electromotorischen Kraft durch den Magnetismus untersucht hat, schliesst sich der Ansicht Rowland's und Bell's an, indem er eine bestimmte primäre Wirkung des Magnetismus annimmt, wodurch die magnetisirte Electrode zur Kathode werde. Durch Ansammlung von Eisensalzen um die inducirten Pole der Electrode finde alsdann eine Aenderung der Reaction statt, welche die Umkehrung des Stromes verursache. Squier untersucht die Abhängigkeit der Grösse der erzeugten electromotorischen Kraft von der Feldstärke und findet, dass die Curve, welche diese Beziehungen darstellt, bei einer Feldstärke von 10 000 Einheiten horizontal wird, wenn die Feldstärken als Abscissen aufgetragen werden. Salpetersäure bildete den Electrolyten. Die hierbei beobachtete maximale electromotorische Kraft betrug 0,036 Volt. Um bei Wasserstoff entwickelnden Electrolyten die störende Wirkung des Wasserstoffs theilweise zu hindern, verwendet Squier gelatinöse Lösungen.

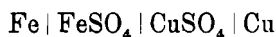
Nichols und Franklin<sup>2)</sup> erhalten insofern abweichende Ergebnisse, als sie immer finden, dass die inducirten Pole sich anodisch verhalten. Die neutralen Stellen eines Magneten sind kathodisch gegen die inducirten Pole. Die von ihnen beobachteten Stromrichtungen erklären sie dadurch, dass sie annahmen, am inducirten Pol bilde sich Eisenoxydulsalz und an neutralen Stellen Oxydsalz. Die Erklärung der primären Stromrichtung und der Ströme, welche bei solchen Electrolyten beobachtet werden, welche Oxydulsalze liefern, wird von ihnen nicht versucht.

Von experimentellen Arbeiten ist schliesslich die Untersuchung von Hurmucescu noch zu erwähnen. Dieser Forscher beschränkt sich auf die Messung von electromotorischen Kräften, welche in Lösungen von verdünnter Essigsäure und Oxalsäure erhalten werden. Die beobachtete Stromrichtung innerhalb der Lösung geht von der nicht magnetisirten zur magnetisirten Electrode. Innerhalb der Feldstärken von 916 bis 7320 Einheiten wurden von ihm Kräfte gemessen, welche zwischen 0,002 und 0,014 Volt lagen. Hurmucescu erklärt

1) G. O. Squier, Am. Journ. 45.

2) Nichols u. Franklin, Am. Journ. of Science 31, 34, 35; Hurmucescu, Eclair. Electr. Nr. 6 u. 7. 1895.

Richtung und Grösse der Kräfte durch Hinweis auf die Theorie Duhem's.<sup>1)</sup> Dieser Forscher hatte im Jahre 1888 eine rein theoretische Behandlung der Frage unternommen und in eingehender Weise das Arbeitsäquivalent der durch die Magnetisirung hervorgerufenen Ströme auf Grund der Sätze der mechanischen Wärmetheorie abzuleiten gesucht. Der Gang seiner Ueberlegungen ist wie folgt. Eine electrochemische Reaction kann eine maximale Arbeit leisten, welche durch die Abnahme des thermodynamischen Potentials bestimmt ist. Berechnet man diese Abnahme einmal für den Fall, dass das betrachtete System magnetisirt ist, und dann für den Fall, dass dasselbe nicht unter dem Einfluss der Magnetisirung steht, so muss die Differenz der erhaltenen Beträge, welche bekanntlich den erzielten electromotorischen Kräften proportional sein müssen, dem Aequivalent der durch die Magnetisirung hervorgerufenen Aenderung der electromotorischen Kraft der Kette proportional sein. Duhem behandelt insbesondere den Fall, dass die Kette



magnetisirt wird.

Zunächst setzt er voraus, dass die Stellen der magnetisirten Eisenelectrode, welche vom Electrolyten angegriffen werden, gleichförmig magnetisirt seien.

Bedeutet alsdann  $E_1$  die electromotorische Kraft der Kette, wenn dieselbe nicht magnetisirt ist, und  $E$  den Werth der Kraft, wenn dieselbe sich in einem magnetischen Felde befindet, so berechnet Duhem<sup>1)</sup> für  $E$  den Werth:

$$E = E_1 - \frac{\lambda M^2}{2 \delta F}.$$

$M$  bezeichnet die magnetische Intensität, d. h. das Moment der Volumeneinheit,  $F'$  den Magnetisirungscoefficienten,  $\lambda$  das electrochemische Aequivalent des Eisens,  $\delta$  das specifische Gewicht desselben.

Aus dieser Gleichung schliesst Duhem, dass, wenn eine magnetische Substanz die negative Electrode bildet, dann bei der Magnetisirung der Kette die electromotorische Kraft der-

1) Duhem, De l'aimantation par infl. Paris 1888. p. 118—124.

selben abnimmt. — In einer späteren Arbeit<sup>1)</sup> hat dann Duhem noch darauf hingewiesen, dass Concentrationsänderungen, welche die magnetische Lösung im Felde erfahre, zur Erklärung der beobachteten Wirkungen heranzuziehen seien. „Es schiene“, so drückt Duhem sich aus, „dass die That-sachen nicht ausschliesslich durch die von ihm entwickelten Ursachen erklärt werden dürften“. — Was zunächst aus der hier gegebenen Uebersicht über die theoretischen Untersuchungen ersichtlich ist, ist das Bestreben, die bei der Erzeugung der Ströme verausgabte Energie als Arbeitsäquivalent der Magnetisierungsarbeit darzustellen.

Andrews und Nichols versuchen dagegen andere Erklärungen zu bringen, auf welche später näher einzugehen ist. — Bei den Ueberlegungen von Gross einerseits und von Duhem, Rowland, Squier und Bell andererseits fällt zunächst auf, dass sie in Bezug auf die theoretisch zu erwartende Stromrichtung zu entgegengesetzten Resultaten gelangen. Nach Gross ist die magnetisirte Electrode die Anode; nach Rowland und Duhem sowie denjenigen, welche sich den Ansichten der letzteren beiden anschliessen, die Kathode. Hingegen er-giebt die Beobachtung, dass die Richtung des permanenten Stromes nur von der Natur des verwendeten Electrolyten ab-hängt. Letzterer Umstand an sich lässt sich schwer mit der Ansicht in Einklang bringen, dass die durch Magnetisierung erzeugte Aenderung des electrochemischen Potentials die beobachteten Ströme hervorrufe. Offenbar würde eine solche Aenderung des Potentials nur in durchaus eindeutiger Weise die electromotorische Kraft einer Kette:



beeinflussen können.

Fände nämlich durch Magnetisierung eine Verringerung der Kraft der Kette statt, so müsste eine magnetisirte Eisen-electrode, welche sich in einem beliebigen Electrolyten einer nicht magnetisirten gegenüber' befände, die Kathode sein. Die experimentell festgestellte Abhängigkeit der Stromrichtung von der Natur des Electrolyten weist bereits darauf hin, dass

1) P. Duhem, Sur les dissolutions d'un sel magn. Ann. de l'école n. sup. p. 318. 1890.

die theoretischen Erörterungen auf die angezogenen Versuche nicht anwendbar sind. Duhem beruft sich mit Unrecht auf die Experimente von Gross als Belege seiner theoretischen Schlussfolgerungen.

Gross beobachtete nämlich, dass im Gegensatze zur Duhem'schen Theorie die magnetisirte Electrode die Anode war bei solchen Electrolyten, welche die stärksten Kräfte erzeugten.

Wenn man in die Duhem'sche Gleichung numerische Werthe einsetzt, so liefert dieselbe sehr kleine Werthe. Nach seiner Rechnung müsste eine magnetisirte Eisenelectrode, welche sich in beliebigem Ferrosalze befindet, gegen eine nicht magnetisirte, eine electromotorische Potentialdifferenz von

$$E = \frac{M^2 \lambda}{2 \delta F} = \frac{M H \lambda}{2 \delta}$$

aufweisen. Darin bedeutet  $H$  die Feldstärke, d. h. das Feld, welches die äusseren Magnete erzeugen, plus dem vom magnetisirten Eisen hervorgerufenen.  $F$  ist definiert aus

$$M = FH.$$

Die Werthe von  $M$  und  $H$  entnehmen wir den Versuchsergebnissen von Taylor Jones. Seine Daten beziehen sich auf gutes weiches Eisen. Es ist für:

$$H = 1440,$$

$$M = 1745.$$

Und da

$$\lambda = 0,00029,$$

$$\delta = 7,8,$$

so ergibt sich für die electromotorische Kraft:

$$E = \frac{0,00029 \times 1440 \times 1475}{7,8 \times 2 \times 10^7} = 0,0000046 \text{ Volt.}$$

Nun findet Hurmucescu (l. c.) bei einer magnetisirenden Kraft von 916 absoluten Einheiten eine electromotorische Kraft von 0,002 Volt. Also einen Werth, welcher 400mal grösser ist, als der theoretische. — Es gibt noch einen anderen Umstand, welcher gegen die Annahme spricht, dass die Potentialdifferenzen, welche man zwischen magnetisirter und nicht magnetisirter Electrode gefunden hat, von einer Beeinflussung

des electrochemischen Potentials durch den Magnetismus herführe. Wäre nämlich diese Annahme richtig, so müsste eine magnetisirte Eisenelectrode, welche in einem Electrolyten, der auf Eisen unter gewöhnlichen Umständen nicht einwirkt, einer nicht magnetisirten Eisenelectrode gegenübersteht, gegen letztere eine Potentialdifferenz aufweisen. Ein Versuch ergiebt, dass thatsächlich keine Potentialdifferenz besteht, die im entferntesten mit den angeführten zu vergleichen wäre. Als passendster Electrolyt erschien mir Ammoniumferrosulfat, weil bei diesem Salze, wenn es sorgfältig bereitet ist, die Gegenwart von Ferrisalzen ausgeschlossen ist. Bekanntlich oxydiren sich die einfachen Ferrosalze besonders in Lösung so schnell, dass bei der Berührung mit Eisen nothwendig eine Einwirkung stattfindet. Das Salz war von E. Merck bezogen; die Electroden bildeten Bündel von feinem weichem Eisendraht, welche vorher ausgeglüht waren, um so die Ursachen einer Ungleichheit möglichst zu vermeiden. Wurde das eine von den beiden Bündeln in der Lösung von Ammoniumeisensulfat zwischen die Polschuhe des Electromagneten gebracht, so konnte keine Potentialdifferenz durch ein Wiedemann'sches Galvanometer nachgewiesen werden, obwohl eine Kraft von 0,00001 Volt noch hätte beobachtet werden können. Die magnetische Feldstärke betrug rund 1200 Linien pro  $\text{cm}^2$ , welche durch Messung der Drehung der Polarisationssebene des Lichtes in Schwefelkohlenstoff unter Verwendung von Natriumlicht ( $4^\circ 30'$  auf eine Schicht von 4,9 cm Schwefelkohlenstoff) berechnet wurde. Sämmtliche hier beschriebenen Versuche wurden mit diesem Felde unternommen.

Zur Erklärung der mit anderen Electrolyten beobachteten Ströme lag es nun nahe, anzunehmen, dass die Beschaffenheit der an den beiden Electroden sich bildenden Eisensalze die Ursache der auftretenden Ströme sein müsste. Es musste das an der magnetisirten Electrode entstehende Eisensalz entweder in Bezug auf Concentration oder in Bezug auf chemische Constitution oder auch in beiden Eigenschaften sich von dem an der nicht magnetischen Electrode sich bildenden Salze unterscheiden. Man kann thatsächlich leicht mit blossem Auge eine Ansammlung von Eisensalzen um die in einem starken Magnetfelde inducirten Pole eines den Kraftlinien

entlang liegenden Eisenstäbchens, welches sich in Salpetersäure löst, beobachten.

Kugelförmige Hüllen einer dunklen Lösung umgeben die Pole. Diese Erscheinung ist natürlich als ein Festhalten der entstehenden Salze an den Stellen hoher magnetischer Intensität aufzufassen, und nicht als eine Konzentrationsänderung, welche das Magnetfeld in einer vorher homogenen Lösung bewirkt.

Ohne irgend eine Hypothese einzuführen, wird der Vorgang dahin aufzufassen sein, dass unmittelbar am Eisen sich zunächst Ferrosalz bildet, welches an den Electroden festgehalten wird. Dieses Ferrosalz wird dann je nach der Entfernung vom metallischen Eisen mehr oder weniger rasch zu Ferrisalz oxydirt. Dieser Vorgang der Oxydation wird an neutralen Stellen des Eisenstäbchens rascher sich vollziehen und diese neutralen Stellen werden deshalb in Berührung mit einer Lösung sein, welche mehr Ferrisalz enthält, als die Lösung um die Pole, wo die Diffusion durch die magnetische Anziehung verhindert oder vielmehr verzögert wird.

Bei Verwendung von Ferrisalzen als Electrolyten anstatt der Salpetersäure müssen sich analoge Konzentrationsverhältnisse einstellen. Unmittelbar an den Polen wird das durch Einwirkung von Ferrisalzen auf das Metall sich bildende Ferrosalz festgehalten, sodass hier eine Lösung vorherrschen muss, welche viel Ferrosalz und entsprechend wenig Ferrisalz enthält, während an den neutralen Stellen eine an Ferrisalz reichere und an Ferrosalz ärmere Lösung sich vorfindet.

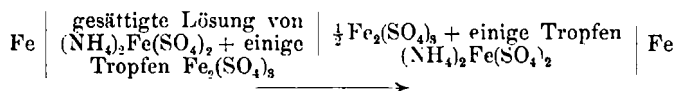
Da es nun wohl bekannt ist, dass in einer Kette, welche gleichartige Electroden hat, welche von verschiedenen concentrirten Lösungen eines das Electrodenmetall enthaltenden Salzes umgeben sind, Ströme entstehen, deren electromotorische Kräfte der Grössenordnung nach mit dem durch Magnetisirung hervorgerufenen stimmen, so ist es von vornherein wahrscheinlich, dass die Ströme, deren Ursprung auf so mannichfaltige Weise interpretirt worden ist, einfache Konzentrationsströme sind.

Th. Gross hat, wie wir gesehen haben, eine solche Möglichkeit erwogen, sie aber alsbald verworfen, weil die beobachtete Stromrichtung nicht mit der eines Konzentrationsstromes, wie er ihn auffasste, stimmte. In einer Salpetersäurelösung ist



unstreitig die Gesamteisenconcentration, wie dies schon der Augenschein lehrt, um die inducirten Pole eines magnetisirten Eisenstäbchens grösser, als an den neutralen Stellen; und käme es nur auf die Gesamtconcentration an, so müsste, wenn die durch Magnetisirung hervorgerufenen Ströme in ihrer Richtung von dieser Gesamtconcentration abhingen, der Strom von den neutralen Stellen innerhalb der Lösung zu den Polen gehen.

Von mir unternommene Experimente beweisen nun, dass die Gesamtconcentration der um zwei gleiche nicht magnetisirte Eisenelectroden befindlichen Lösungen für die Stromrichtung nicht ausschlaggebend ist. Vielmehr wird diese Richtung fast ausschliesslich von den Concentrationen der die Electroden umgebenden Ferrisalze bestimmt. In der Kette:



ging der Strom innerhalb der Flüssigkeit von der gesättigten Ferrosalzlösung zur Ferrisalzlösung.

Die mittels der Compensationsmethode gemessene Kraft betrug 0,11 Volt. Stellte man eine magnetisirte Electrode aus weichem ausgeglühten Eisendraht in einer Ferrisulfatlösung, welche 6 Grammmolecüle im Liter enthielt, einer nicht magnetisirten gegenüber, so entstand ein Strom von einer Kraft von 0,068 Volt. Da diese Kraft ungewöhnlich gross war, wurden fünf Messungen mit anderen Electroden gemacht. Alle ergaben eine electromotorische Kraft von über 0,06 Volt. Die Kette:



ergab eine Kraft von 0,028 Volt.

Um mich davon zu überzeugen, dass ganz allgemein eine magnetisirte Electrode in Ferrisalzlösungen oder in solchen Lösungen, welche Ferrisalze liefern, gegen die nicht magnetisirte die Anode ist, habe ich die electromotorische Kraft einer Anzahl entsprechender Ketten gemessen. Einige von diesen Ketten wurden bereits qualitativ von Andrews (l. c.) untersucht. Die Feldstärke betrug 1200 Linien pro  $\text{cm}^2$ , Temp.  $18^\circ \text{C}$ .

Fe nicht magn.	$\frac{1}{2} \text{FeCl}_3$	Fe magn.	0,005 Volt
„	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{HNO}_3$	„	Schwankende Stromrichtung; grosse Kräfte
„	$\text{KClO}_3 + 2\text{HNO}_3$	„	0,002 Volt
„	$\text{KClO}_3 + \text{HCl}$	„	0,0025 Volt
„	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$	„	Wechselnde Stromrichtung; nicht messbar
„	$\frac{1}{3} \text{HNO}_3 + \frac{1}{3} \text{FeCl}_3$	„	0,003 Volt, nach 10 Min. konst. 0,007 Volt

Die Stromrichtung war bei diesen Ketten, soweit sie überhaupt bestimmbar war, immer derart, dass die magnetisirte Electrode die Anode war.

Bei fast allen diesen Ketten macht sich ein Umstand geltend, welcher zuerst von Gross beobachtet wurde und welcher mir anfangs schwer erklärlich erschien; es ist dies die Thatsache, dass beim Schliessen des erregenden Stromes zuerst ein Strom entsteht, welcher die Richtung von der nicht magnetischen zur magnetischen Electrode innerhalb der Flüssigkeit nimmt. Diesen Strom bezeichnet Rowland als den primären, durch Magnetisirung hervorgerufenen Strom, während er den permanenten, in entgegengesetzter Richtung fließenden Strom als secundären bezeichnet. Da die Magnetisierungsarbeit in keiner directen Beziehung zu den beobachteten Strömen steht und es andererseits nicht zulässig erscheint, die permanente Wirkung einer Kraft als secundär zu bezeichnen, wenn diese Kraft eine nicht unbedeutende Arbeitsleistung aufweist, so erschien mir eine andere Erklärung als sehr wünschenswerth. Zunächst lag es nahe, diese Ströme in eine Beziehung zum Vorgang der Magnetisirung, d. h. zum Vorgang der Erregung des Electromagneten, zu bringen. Von einer Inductionswirkung, welche durch Erregung des Electromagneten stattfände, rührte die primäre Wirkung nicht her, denn als die Polarität desselben geändert wurde, blieb die Richtung des primären Stromes der Kette ungeändert. Dagegen konnte ich feststellen, dass eine Erschütterung der einen von zwei sonst gleichen Eisenelectroden, welche sich in Ferrisalzen befinden, einen Strom hervorruft, welcher innerhalb der Lösung von der nicht erschütterten Electrode zur erschütterten geht. Durch Messungen habe ich mich davon überzeugt, welche Werthe die durch Störung der die eine von zwei

gleichartigen Electroden umgebenden Flüssigkeit erzeugten electromotorischen Kräfte erreichen können.

Hat man die Kette

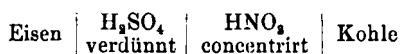


so erzielt man durch continuirliches Rühren eine electromotorische Kraft von 0,012 Volt. Diese Kraft blieb 2 Minuten lang fast vollständig constant, und zwar war die Electrode, welche sich in der gerührten Flüssigkeit befand — zwei Bechergläser mit der Eisensalzlösung waren durch einen Heber miteinander verbunden — die Kathode. Bei der Erregung eines Electromagneten tritt nun immer eine Erschütterung ein, und zwar selbst dann, wenn man glaubt, das im Magnetfelde befindliche Eisenstäbchen, welches die Electrode bildet, durch starke Befestigung gegen eine etwaige Bewegung geschützt zu haben. Um dies zu beweisen, wurde folgender Versuch gemacht. Zwei gleichartige Kupferelectroden wurden in zwei mit mässig concentrirter Salpetersäure gefüllte und mit einem Heber verbundene Bechergläser gebracht, Die eine der beiden Electroden, an welcher ein vollständig mit Paraffin überzogenes Eisenstäbchen festgekittet war, wurde zwischen die Polschuhe des Electromagneten gebracht. Wurde letzterer erregt, so trat ein Strom auf, welcher innerhalb der Kette von der im Magnetfelde befindlichen Electrode ausging, und zwar entstand ein Strom, wenn auch von bedeutend geringerer Stärke, falls die im Felde angebrachte Electrode gut befestigt war. Da nun die Richtung der so erzeugten Ströme mit der Stromrichtung übereinstimmt, die beobachtet wird, wenn man die salpetersaure Lösung, welche die eine von zwei gleichartigen Kupferelectroden umgiebt, rührt, und da ferner ohne das angekittete Eisenstäbchen keine Ströme entstehen, so muss sich letzteres nothwendig durch die Erregung des Electromagneten bewegt haben, und wir sind zur Schlussfolgerung berechtigt, dass die von Rowland als primäre Wirkungen der Magnetisirung bezeichneten Erscheinungen nichts sind, als Erschütterungsströme.

Nachdem wir so die bei Verwendung von Ferrisalzen und allgemein von Ferrisalze liefernden Electrolyten auftretenden Ströme erklärt haben, müssen wir auf die von

Nichols und Franklin entwickelte Ansicht zurückkommen, gemäss welcher diese Erscheinungen auf eine Verschiedenartigkeit der an der magnetisirten und der nicht magnetisirten Electrode sich abspielenden chemischen Reactionen zurückführbar sind.

Franklin und Nichols führen zur Stütze ihrer Anschauung ein Experiment an, durch welches sie nachwiesen, dass die Kette:



eine um 0,45 Volt höhere electromotorische Kraft habe, als die Kette:



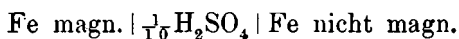
Abgesehen davon, dass dieses Experiment in keiner Weise die bei Verwendung von Ferrisalzen hervorgerufenen Ströme erklärt, scheint mir die von ihnen untersuchte Kette nicht eine Analogie mit den Verhältnissen zu bieten, welche dann obwalten, wenn bei Verwendung von Salpetersäure eine von sonst gleichen Eisenelectroden sich im Magnetfelde befindet. Die von den beiden Forschern untersuchte Combination ist nichts als eine Oxydationskette. Um die Eisenelectrode, welche der im Magnetfelde angebrachten analog sein soll, befindet sich Schwefelsäure, während doch thatsächlich bei Verwendung von Salpetersäure Ferrinitrat, Ferronitrat und Salpetersäure zugegen sein müssen, und zwar sind diese Reagentien ebenfalls an der nicht magnetischen vorhanden, sodass die Ströme nur durch die an den beiden Electroden anwesenden Mengenverhältnisse erklärt werden können, nicht aber durch eine Verschiedenartigkeit der Reaction.

Nunmehr wollen wir zu einer Untersuchung der Ketten übergehen, welche einen Ferrosalz liefernden Electrolyten enthalten und in denen eine magnetisirte einer nicht magnetisirten Electrode gegenübersteht.

Wie wir gesehen haben, ist das allgemeine Ergebniss der von mehreren Forschern untersuchten Ketten dieser Art, dass die electromotorischen Kräfte bedeutend kleiner als bei Ferrisalzen sind und dass ferner der electriche Strom innerhalb der Lösung von der nicht magnetisirten zur magnetisirten

Electrode geht; also umgekehrt wie bei den vorher erörterten Ketten. Offenbar kann die Ursache der Stromerzeugung hier nicht wesentlich anders sein. Da aber nur Ferrosalze erzeugt werden, so wird die Stromrichtung eindeutig durch die Gesamtconcentration der Eisensalze um die beiden Electroden bestimmt.

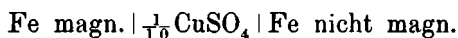
Bekanntlich gehen solche Ströme von der Electrode der concentrirten Lösung zur verdünnten in äusseren Stromkreise. Verwendet man Wasserstoff entwickelnde Säuren als Electrolyte, so stört offenbar die beständige Gasentwicklung den Vorgang der Ansammlung von Eisensalz an der Electrode, und die Folge ist, dass die hervorgerufenen Ströme sehr schwach sind. So lieferte die Kette



eine electromotorische Kraft von 0,0008—0,001 Volt. Meine Bemühungen, die störende Wirkung der Gasentwicklung zu neutralisiren, blieben erfolglos. Doch sind wir nicht auf die Verwendung von Wasserstoff entwickelnden Säuren allein angewiesen, wenn es sich darum handelt, die Stromrichtung zu constatiren, welche auftritt, wenn Electrolyte verwendet werden, durch deren Reaction mit den Electroden Ferrosalze entstehen. Wählt man nämlich Kupfervitriol als Electrolyten, so reagirt dieses auf das Eisen unter Bildung von Ferrosulfat und unter gleichzeitiger Kupferabscheidung. Wie Remsen zuerst constatirt hat, wirkt Kupfervitriol auf ein magnetisirtes Eisenstäbchen in der Weise, dass an Stellen inducirter Polarität kaum ein Kupferniederschlag entsteht, d. h. die Stellen höchster Intensität der Magnetisirung sind anscheinend gegen Angriffe geschützt, ein Umstand, welcher, wie wir gezeigt haben, auf die höhere Concentration der dort befindlichen Eisensalzlösung zurückzuführen ist.

Berücksichtigen wir nicht die Ungleichheit, welche sich zwischen einer magnetisirten und einer nicht magnetisirten Electrode bei Verwendung von Kupfervitriollösung als Electrolyten dadurch hervorgerufen wird, dass die magnetisirte Electrode einen geringeren Ueberzug von Kupfer besitzt, so müssen wir einen Strom erwarten, welcher innerhalb der Lösung von der nicht magnetisirten zur magnetisirten Electrode

geht. Andererseits habe ich mich durch das Experiment davon überzeugt, dass — wie dies auch von vornherein zu erwarten war — zwischen einer mit einem geringen Kupferanflug bedeckten Eisenelectrode und einer nicht bedeckten eine Potentialdifferenz besteht, welche mit zunehmender Dicke des Kupfers sehr rapid zu hohen Werthen aufsteigt. Diese Potentialdifferenz ist aber der durch Concentrationsunterschiede an magnetisirter und nicht magnetisirter Eisenelectrode verursachten entgegengesetzt. Wenn also die Kette:



eine Kraft von 0,014 Volt entwickelt, wobei die magnetisirte Electrode die Kathode war, so ist dies ein Beweis von der Stärke der bei Anwendung von Ferrosalze liefernden Electrolyten erzeugten Kräfte. — Natürlich hat die Messung der Kraft der obigen Kette nur qualitativen Werth.

Nachdem die Untersuchung der Ursachen der durch Magnetisirung einer Kette erzeugten electromotorischen Kräfte ergeben hatte, dass dieselben durch Concentrationsunterschiede der die Electroden umgebenden Lösungen hervorgerufen werden, wurde die Frage von Wichtigkeit, ob die Anziehung, welche ein Magnetpol, dessen chemische Wirkung auf den Electrolyten ausgeschlossen ist, auf diesen letzteren ausübt, solche Concentrationen erzeugen kann, dass er gegen dieselbe nicht magnetisirte Substanz eine messbare Potentialdifferenz entwickelt.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde ein 0,33 cm dickes und 2,8 cm langes, oben zugespitztes Eisenstäbchen vergoldet, und zwar berechnete ich die Dicke des Goldüberzuges, welcher galvanisch hergestellt war, zu 0,025 mm. Stellte man dieses Stäbchen in eine Ferrisulfatlösung, welche zwei Grammmolecüle im Liter enthielt, einer Electrode von reinem Golde gegenüber, so liess sich nach Abzug der auf eine geringe physikalische Ungleichheit des Goldes zurückführbaren Potentialdifferenz keine electromotorische Kraft, die über 0,0001 Volt betragen hätte, nachweisen.

Fassen wir das Ergebniss der Untersuchungen zusammen, so dürfen wir folgende Punkte als klargestellt betrachten:

1. In neutralen Ferrosalzen entsteht durch Magnetisirung der einen von zwei sonst gleichen Eisenelectroden keine electromotorische Kraft, welche 0,00001 Volt erreichte. Es können also die von Gross u. A. beobachteten Ströme nicht auf die Aenderung des electrochemischen Potentials des magnetisirten Eisens zurückgeführt werden.

2. Die durch Magnetisirung einer Kette, welche magnetische Substanzen als Electroden enthält, erzeugten Kräfte sind durch Concentrationsänderungen zu erklären, welche die magnetisirte Electrode bei ihrer Auflösung erzeugt.

3. Die Richtung der durch die Magnetisirung einer Kette hervorgerufenen Ströme hängt bei Gegenwart von Ferrisalzen fast ausschliesslich von der Concentration der letzteren an den beiden Electroden ab.

4. Sind nur Ferrosalze zugegen, so ist die Richtung der durch Magnetisirung erzeugten Ströme von der Gesammtconcentration der Eisensalze abhängig.

5. Die von Rowland als primär bezeichneten Ströme sind Erschütterungsströme.

Zum Schlusse erfülle ich die mir angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. F. Braun für seine mir bei der Ausführung vorliegender Untersuchung zu Theil gewordene Unterstützung aufs wärmste zu danken.

Strassburg i. E., Physik. Inst., April 1896.

---