

- 
- I. *Versuch zur numerischen Bestimmung der Stellung einiger Metalle in der Spannungsreihe;*  
*von R. Kohlrausch.*
- 

§. 1.

Volta's Fundamentalversuch zeigt, daß bei der Berührung zweier isolirter Metalle das eine mit positiver, das andere mit negativer freier Elektricität geladen wird. Man setzt eine Kraft voraus, welche an der Berührungsstelle die Elektricitäten trennt, welche jedoch, da sie bei den beiden selben Metallen immer nur dieselbe elektrische Spannung herbeiführt, als eine bestimmt begränzte Kraft angesehen wird. Sie soll im Folgenden mit dem Worte *elektrische Differenz* bezeichnet werden, doch mag es Verzeihung finden, wenn etwa der Abwechslung wegen weiterhin das im Sinne der Contact-Theorie gleich bedeutende Wort elektromotorische Kraft oder Triebkraft zuweilen sich einschleichen sollte.

Der Volta'sche Fundamentalversuch, mit verschiedenen Metallen unter sonst möglichst gleichen Umständen angestellt, scheint zu beweisen, daß die elektrischen Differenzen der verschiedenen Metalle verschieden sind, und das von Volta supponirte Gesetz der Spannungsreihe fordert, daß, wenn man irgend drei Metalle aus der ganzen Reihe herausgreift, die drei zwischen ihnen obwaltenden elektrischen Differenzen der Art sind, daß die größte gleich der Summe der beiden anderen sey.

Man schließt das unter andern daraus, daß man einen Condensator, dessen Platten aus demselben Metalle bestehen, nicht dadurch zu laden vermag, daß man die Platten bloß durch Metalle verbindet, diese mögen übrigens com-

binirt seyn, wie sie wollen; und dafs man, wenn die Platten des Condensators aus verschiedenen Metallen bestehen, jedesmal dieselbe Ladung bekommt, man mag die verbindenden Metalle noch so beliebig wählen.

Aehnliche Gründe für das Gesetz der Spannungsreihe lassen sich in Menge auführen, doch wollen sie, wenn man so sagen darf, mehr negativ als positiv erscheinen; sie sind eigentlich Gegengründe gegen die Nichtexistenz des Gesetzes. Offenbar würde der directeste Beweis darin bestehen, dafs man auf dem Wege des Experimentes die elektrischen Differenzen der einzelnen Metalle in Zahlen ausdrückte und in diesen Zahlen die Bestätigung erblickte. Diefs ist der Weg, welcher in diesem Aufsatze betreten werden soll, weniger um das Gesetz der Spannungsreihe zu beweisen, an welchem doch Niemand zweifelt, als um die Stellung der Metalle in dieser Reihe näher kennen zu lernen.

Vorher sey indessen erlaubt, auf eine Arbeit des Hrn. Poggendorff <sup>1)</sup> hinzuweisen, welche den positiven Beweis des Gesetzes der Spannungsreihe für einen jeden Anhänger der Contacttheorie schon enthält. Hr. Poggendorff hat ein Gesetz bewiesen, welches er kurzweg das *elektromotorische* nennt, „nach welchem, wenn man sich die Metalle vom positivsten zum negativsten geordnet denkt und irgend drei aus der Reihe herausgreift, die elektromotorische Kraft, welche die beiden äufseren unter sich entwickeln, gleich seyn mufs der Summe der Kräfte, welche das mittlere mit jedem der äufseren in derselben Flüssigkeit hervorruft.“

Wollen wir uns auf den Standpunkt stellen, der mir der richtigste zu seyn scheint, und die elektromotorische Kraft einer Kette als die algebraische Summe aller in ihr vorkommenden elektrischen Differenzen ansehen, so ist das Poggendorffsche Gesetz sehr bald erklärt. Es wird aber dabei gut seyn, der Kürze wegen, ein Formzeichen für die elektrischen Differenzen zu gebrauchen, und da will ich bei dem bleiben, dessen ich mich schon früher bedient habe

1) Diese Ann., neue Folge, Bd. X., S. 60 f.

und zwischen die über einander gesetzten chemischen Zeichen der Körper, von deren Differenz die Rede ist, einen verticalen Strich machen. <sup>1)</sup>

Nehmen wir nun irgend drei Metalle, z. B. Zink, Kupfer und Silber, welche mit derselben Flüssigkeit  $F$  zu drei Ketten zusammengesetzt sind und denken wir uns, diese Flüssigkeit wäre der Art, daß jedes der Metalle durch ihre Berührung negativ erregt wird, so bestehen, wenn man vom positiven Metalle in der Richtung des Stromes die Erregungen aufzählt, die drei elektromotorischen Kräfte dieser drei Ketten aus folgenden Größen:

$$\text{Zink-Kupfer-Kette} \quad + \text{Zn} | F - F | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{Zn} = a$$

$$\text{Kupfer-Silber-Kette} \quad + \text{Cu} | F - F | \text{Ag} + \text{Ag} | \text{Cu} = b$$

$$\text{Zink-Silber-Kette} \quad + \text{Zn} | F - F | \text{Ag} + \text{Ag} | \text{Zn} = c.$$

Addirt man die beiden linken Seiten der beiden ersten Gleichungen, so fällt  $F | \text{Cu}$  aus dieser Summe weg und man bekommt die linke Seite der dritten Gleichung, sobald man nur  $\text{Cu} | \text{Zn} + \text{Ag} | \text{Cu} = \text{Ag} | \text{Zn}$  setzen will. Dasselbe würde sich ergeben haben, wenn man angenommen hätte, das Silber z. B. würde durch Berührung mit der Flüssigkeit positiv. Alsdann hießen die Gleichungen:

$$+ \text{Zn} | F - F | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{Zn} = a,$$

$$+ \text{Cu} | F + F | \text{Ag} + \text{Ag} | \text{Cu} = b,$$

$$+ \text{Zn} | F + F | \text{Ag} + \text{Ag} | \text{Zn} = c,$$

und überhaupt tritt keine Veränderung in der aufgestellten Behauptung ein, man mag das Verhalten der Flüssigkeit zu den Metallen wählen wie man will.

1) Hr. Poggendorff hat sich des zwischen die Anfangsbuchstaben der Metalle gesetzten Minuszeichens bedient; ich möchte aber dieses letztere Zeichen lieber rein als Subtractionszeichen behalten. Wenn wir die elektrischen Eigenschaften der Körper beim Contacte nicht bloß als einen Gegensatz erblickten, wenn wir sie als etwas absolutes, dem einzelnen Körper innewohnendes ansehen könnten, so würde der Gedanke möglich seyn, sie nach diesen Eigenschaften durch eine Reihe von Zahlen auszudrücken und dann dürfte zu obigem Zwecke das Minuszeichen wieder Platz greifen, weil es mit dem Subtractionszeichen gleichbedeutend würde.

Nun zeigen die directen Messungen der elektromotorischen Kraft, daß allemal wirklich  $a + b = c$  ist. Will man in diesen von Hrn. Poggendorff angestellten Messungen nicht einen directen Zahlen-Beweis des Gesetzes der Spannungsreihe erblicken, so muß man aus den drei Gleichungen die letzten Glieder wegwerfen, d. h. sich auf den äußersten Standpunkt der chemischen Theorie der Kette stellen und der Berührung der Metalle jeden Einfluß auf die Bildung der elektromotorischen Kraft absprechen. Uebrigens kommen wir der Kenntniß von der Stellung der Metalle in der Spannungsreihe durch Hrn. Poggendorff's Versuche nur wenig näher, denn das sehr verschiedene Verhältniß zwischen  $a$ ,  $b$  und  $c$ , wenn bei denselben Metallen andere Flüssigkeiten gewählt werden, beweist zur Genüge, daß ein bedeutender Theil der elektromotorischen Kraft eben von der Berührung mit der Flüssigkeit herrührt. Man erhält durch solche Versuche immer weniger Gleichungen als Unbekannte in ihnen vorkommen, so daß die Rechnung uns im Stiche läßt.

**A. Methode, die elektrischen Differenzen der Metalle ohne Anwendung von Flüssigkeiten zu vergleichen.**

## §. 2.

Will man die elektrischen Differenzen der Metalle ohne den störenden Zutritt der Flüssigkeiten studiren, so bleibt der Gebrauch der Magnethadel ausgeschlossen und als Untersuchungsmittel nach unserem jetzigen Stande der Wissenschaft nur der Condensator mit dem Elektrometer übrig.

Wenn man aus den verschiedenen Metallen Condensatoren von genau gleichen Dimensionen und genau gleicher condensirender Kraft (gleicher Verstärkungszahl) construiren könnte, so würden die Ladungen, welche durch Verbindung der Platten mittelst eines in die Spannungsreihe gehörigen Körpers, also z. B. eines Drahtes, entständen, den elektrischen Differenzen der angewendeten Metalle proportional seyn, und ein hinreichend genaues Elektrometer würde dann diese Differenzen zu vergleichen vermögen.

Dies ist der Weg, der bisher eingeschlagen ward, wenn man über den Gegenstand etwas erfahren wollte, doch hat man auf ihm wenig erreicht und es ist auf ihm schwerlich etwas einigermaßen genügendes zu erreichen. Die Elektrizitäts-Quellen, um die es sich hier handelt, sind von so äußerst geringer Intensität, daß die Condensatorplatten schon sehr nahe an einander gebracht werden müssen, wenn nachher von ihnen unsere trägen Elektrometer in Bewegung gesetzt werden sollen. So wenig Schwierigkeiten es nun auch hat, dieselben beiden Condensatorplatten bei den verschiedenen Versuchen durch eine gleich dünne isolirende Schicht von einander zu trennen, die condensirende Kraft also unverändert zu erhalten, so schwierig, ja fast unmöglich ist es doch, zwei verschiedene Condensatoren zu bauen, bei welchen diese Schicht genau dieselbe wäre.

Es ist aber nicht nöthig, daß die condensirenden Kräfte der verschiedenen Condensatoren gleich sind, sondern man wird durch Rechnung zum Ziele gelangen, so bald man bei ihnen nur diese Kräfte kennt, oder, was schon hinreicht, ihr Verhältniß weiß. Dieses letztere würde zu erreichen seyn, wenn man mit derselben ganz unveränderlichen Elektrizitäts-Quelle alle die Condensatoren so zu laden vermöchte, daß die verschiedene Natur der Platten auf die Ladung keinen Einfluß ausübte; denn dann besäße man in der Stärke dieser Ladungen das vergleichende Maas für die condensirenden Kräfte der verschiedenen Instrumente. Leider aber, und dies ist in vieler Beziehung zu bedauern, giebt es keinen beim Contacte indifferenten Leiter, und so bleibt denn nichts übrig, als dadurch zum Ziele zu gelangen, daß man die constante Elektrizitäts-Quelle in zwei Combinationen so benutzt, daß die aus der verschiedenen Natur der metallischen Condensatorplatten entspringenden Modificationen der Ladung eliminirt werden können. Dies geschieht einfach und auf folgende Weise.

Verbindet man mit den Condensatorplatten eine Elektrizitäts-Quelle  $k$  in der Art, daß man den Pol, welcher positive El. liefert, durch in die Spannungsreihe gehörige

Körper mit der positiveren Platte, den anderen mit der negativeren verknüpft, so bekommt der Condensator eine Ladung, welche der Elektricitäts-Quelle  $k+d$  entspricht, wenn  $d$  die elektrische Differenz der beiden Metalle vorstellt, aus denen der Condensator besteht. Verknüpft man aber in der umgekehrten Weise, so bekommt man eine Ladung, welche der Elektricitäts-Quelle  $k-d$  <sup>1)</sup> angehört. Beide Ladungen sind, als an demselben Condensator entstanden, der Kraft ihrer Elektricitäts-Quellen proportional, also durch das Elektrometer vergleichbar. Würde mithin dieses für die erste Ladung den elektrischen Werth  $a$ , für die zweite den Werth  $b$  gegeben haben, so würde die Elektricitäts-Quelle  $k$  zu der elektrischen Differenz  $d$  sich verhalten wie  $\frac{a+b}{2}$  zu  $\frac{a-b}{2}$ . Veränderte man die condensirende Kraft des Condensators, indem man den isolirenden Zwischenraum gröfser oder kleiner machte, so würde man natürlich zwei andere Zahlen  $a$  und  $b$  erhalten, das Verhältnifs  $a+b$  zu  $a-b$  würde jedoch immer dasselbe werden. Der berechnete Werth  $\frac{a-b}{2}$  ist ausserdem einer Controle fähig, denn er mufs ebenfalls direct vom Elektrometer geliefert werden, wenn die Condensatorplatten unter Hinweglassung der Quelle  $k$  unmittelbar durch einen Draht verbunden werden. Würden diese beiden Werthe von  $d$  nicht übereinstimmen, so wäre dieses ein Beweis, dafs störende Einflüsse bei den Versuchen obgewaltet haben.

Es leuchtet ein, dafs es für diese Methode ganz gleichgültig seyn mufs welcher Natur die constante Elektricitäts-Quelle ist und dafs man sich einer Hydrokette, allerdings der einzigen hier brauchbaren Quelle, bedienen darf, ohne dafs der Einwand gemacht werden könnte, es seyen die elektrischen Differenzen der Metalle nicht rein für sich, sondern unter Hinzuziehung von Flüssigkeiten gefunden.

Vorausgesetzt nun, dafs man eine Elektricitäts-Quelle  $k$

1) Man sieht, dafs es sich blofs um eine Veränderung der Form doch nicht der Sache handelt, wenn  $k$  kleiner als  $d$  seyn sollte.

besäße, welche durch alle Zeiten dieselbe unveränderliche Kraft behält, so würde zu der ganzen Untersuchung nur gehören, daß man in der bezeichneten Weise nach und nach die elektrischen Differenzen der Metalle mit dieser Kraft vergliche und zuletzt alle gewonnenen Zahlen auf dieselbe Einheit brächte, also z. B. das jedesmalige  $d$  durch die von demselben Condensator für  $k$  gelieferte Zahl dividierte. Weil es aber keine so constante Hydrokette giebt, so muß man sich helfen, indem man immer zwei Condensatoren gleichzeitig neben einander beobachtet. Dahin nämlich kann man es leicht bringen, daß eine constante Kette sich nur sehr langsam und allmählig ändert. Indem man nun, um ein Beispiel zu geben, in einen Condensator eine Zink- und eine Kupferplatte hat, im anderen die Metalle  $M$  und  $M'$ , macht man die oben bezeichnete Reihe von Messungen nicht erst am einen Condensator fertig und dann am andern, sondern man mißt alternierend an beiden. Da sich dann die etwaigen Veränderungen von  $k$  gleichmäßig auf beide Condensatoren erstrecken, so eliminirt sich der entstehende Fehler fast vollständig, wie aus der Form der Rechnung am besten zu ersehen ist. Der erste Condensator liefert nämlich:

$$k : \text{Zn} | \text{Cu} = \frac{a+b}{2} : \frac{a-b}{2},$$

der zweite

$$k : M | M' = \frac{a'+b'}{2} : \frac{a'-b'}{2},$$

woraus folgt:

$$M | M' : \text{Zn} | \text{Cu} = \frac{a+b}{a'+b'} : \frac{a-b}{a'-b'},$$

oder wenn man die elektrische Differenz von Zink und Kupfer gleich 1 setzt

$$M | M' : \text{Zn} | \text{Cu} = \frac{(a+b)(a'-b')}{(a'+b')(a-b)} : 1.$$

Wenn man nun durch Wiederholung des Versuches an jedem Condensator zweimal mißt, d. h. einmal an jeder seiner Platten, so werden  $a$ ,  $a'$ ,  $b$  und  $b'$  allemal aus dem Mittel von zwei Bestimmungen gefunden und man eliminirt

für unsere letzte Gleichung den aus einer gleichförmigen Veränderung der Kette entstehenden Fehler, wenn man die erste und vierte Messung zur Bestimmung von  $a$ , die zweite und dritte zur Bestimmung von  $a'$  wählt und es dann bei  $b$  und  $b'$  ebenso macht.

## B. Practische Ausführung dieser Methode.

### §. 3.

#### Kurze Beschreibung der Apparate.

*a.* Die Condensator-Einrichtungen hier schon so genau zu beschreiben, daß darnach Instrumente gerade wie die von mir gebrauchten ausgeführt werden können, halte ich für unzumuthig, da ich bei ihrer jetzigen Einrichtung doch nicht stehen zu bleiben gesonnen bin. Es wird aber die Einrichtung im Allgemeinen leicht deutlich gemacht werden können. Die sechszölligen Platten hängen nicht, wie bei meiner ersten Einrichtung<sup>1)</sup>, horizontal in drei Seidenschnüren, sondern jede ist vertical durch sechs Schnüre, von denen je zwei durch dasselbe Loch am Rande laufen, zwischen drei Säulen eingespannt. Diese Säulen haben also eine horizontale Lage und stehen im gleichseitigen Dreieck auf einem verticalen Brett. Solcher zwei Bretter mit ihren drei Säulen und ihrer Condensatorplatte stehen einander gegenüber und können, sich selbst parallel bleibend, bis zur Berührung der Platten genähert und nachher bis immer in dieselbe Entfernung von einander entfernt werden. Indem es so bei vollkommen symmetrischem Baue möglich wurde, die Entfernungen der in der Nähe befindlichen Körper von jeder der Platten ganz gleich zu machen, mußten die geladenen Platten, nachdem sie von einander entfernt waren, gleiche Spannungen der Elelectricität zeigen.

Wegen der schon oft von mir bemerkten Parteilichkeit einer einzelnen Condensatorplatte zu Gunsten der einen oder der anderen Elelectricitätsart hielt ich eine Vorrichtung

3) Diese Ann., neue Folge, Bd. XV., S. 88.



für nothwendig, welche, wie die eben beschriebene, beide Platten prüfen liefs, obschon es nicht darauf ankommt, dafs beide genau gleiche Spannungen der Elektricität zeigen. Es würde hier genügen, wenn die von verschiedenen starken Elektricitäts-Quellen erzeugten Ladungen an beiden Platten nur genau proportional gefunden würden. Jedenfalls mufs man aber, um Fehlerquellen zu entdecken, beide Platten prüfen können.

Was nun diese Fehlerquellen anlangt, welche jener Parteilichkeit zum Grunde liegen, so habe ich mich mehr und mehr überzeugt, dafs sie nur in der Berührung des Schellacks, welcher beim Aufeinandersetzen die Platten auseinander hält, ihren Sitz haben. Ich schlug deswegen folgendes Verfahren ein.

Jede der Platten bekommt am Rande drei kleine Lackstellen so, dafs diese beim Zusammenbringen der Platten auf einander passen. <sup>1)</sup> Nach jedesmaligem Gebrauche des Condensators wird die Spitze einer ganz kleinen Flamme durch ein an das Weingeistlämpchen gebundenes Löthrohr auf jede der sechs Lackstellen etwa eine Sekunde lang geblasen. Nach längerem Gebrauche solcher Platten thut es zuweilen Noth, das Mittel von Hrn. Riefs anzuwenden, und die Lackstellen mit einem in absoluten Alkohol getauchten leinen Läppchen schwach zu befeuchten, dann aber, weil der Alkohol eindringt, bei gelinder Wärme eine geraume Zeit zum Trocknen verstreichen zu lassen.

Die Condensatorplatten werden, sobald man ihre Elektricität an das Elektrometer gebracht hat, immer sogleich abgeleitet.

b. Solcher Condensatoren stehen nun zwei zu den Seiten des von mir verbesserten Dellmann'schen Elektrome-

- 1) Zu dem Ende werden die Platten auf drei Holzspitzen hohl gelegt, vor dem Auflegen der über der Flamme von anhaftender El. gereinigten Lack-scheibchen angehaucht und dann durch eine untergestellte Lampe erhitzt, bis das Lack flieft. Diefs wird nachher bis etwa zu Papierdicke weggefeilt, während man durch aufgelegtes Papier die Platte vor der feinen Feile schützt. Die dabei erzeugte El. mufs in der Flammenspitze entfernt werden.

ters <sup>1)</sup>), und es sind bequeme Vorrichtungen getroffen, jede einzelne der vier Platten in genau derselben Weise an diesem Instrumente zu prüfen. Die Zahlen, welche nach Anwendung der Tabellen von diesem Elektrometer gegeben werden, sind den Ladungen der Platten proportional.

c. Als Elektricitäts-Quelle habe ich mancherlei Ketten angewendet, zuletzt aber die Daniell'sche als die practischste gefunden. Es kam mir darauf an, dafs die Kette während längerer Zeit, nämlich wenigstens Wochen lang, in einem jeden Augenblick brauchbar sey. Dem ist sehr entgegen, wenn man die Flüssigkeiten durch eine Thonzelle scheidet, weil mit der Zeit zu viel Kupfervitriol zu dem Zink durchdringt. Um das zu vermeiden, verfuhr ich folgendermafsen. Durch die Körke zweier in einem Klotze hinter dem Elektrometer befestigten Gläser, von denen das eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol, das andere von Zinkvitriol enthielt, steckte ich die beiden Metalle in Form von Stäben. Die Verbindung der Vitriole wurde durch Bindfaden hergestellt, welche in dasselbe dritte Gefäfs mit Wasser führten. Zu dem Ende steckte in jedem der Körke ein heberförmiges Glasrohr, aus welchem der Faden zu beiden Seiten in die Flüssigkeiten hineinreichte. Damit einer Vermischung der Vitriole selbst durch diese Fäden vorgebeugt würde, stand die Oberfläche des Wassers im dritten Gefäfs etwas tiefer als die der beiden Vitriole, so dafs letztere beständig in einem äufserst schwachen Abfliefsen nach dem Wasser hin begriffen waren. Wollte ich längere Zeit nicht beobachten, so nahm ich die Heberöhre mit den Fäden weg und verschlofs die Oeffnungen in den Körken.

An den Metallstäben waren mit Klemmschrauben hinlänglich lange aber dünne Kupferdrähte befestigt und in passender Weise durch zwischengebundene Korkstückchen von einander getrennt. Zuletzt liefen diese Drähte durch einen stärkeren Kork, an welchem sie mit der Hand gefafst und zu den Condensatorplatten geführt werden konnten. Die Kette blieb also hierbei fest stehen, so dafs die

1) Diese Ann., neue Folge, Bd. XII., S. 353 und Bd. XIV., S. 499.

Constanz derselben nicht durch frisches Benetzen der Metallstäbe gestört wurde.

Zwischen den meisten Versuchen stand die Kette geschlossen, zu welchem Zwecke die Metallstäbe noch Quecksilbernäpfchen trugen, die dann metallisch verbunden wurden. Der Strom ist natürlich nur äußerst schwach und zersetzt den Kupfervitriol kaum merklich. Nimmt die elektromotorische Kraft einer solchen Kette zu sehr ab, wo sie dann sehr leicht schwankend wird, so reinigt man die Metalle mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure, spült sie gut ab und beginnt die Untersuchung erst wieder nach Verlauf von mehreren Stunden.

#### §. 4.

##### Beispiele einer Versuchsreihe...

Der Condensator *A* enthielt eine Zink- und eine Platinplatte <sup>1)</sup>, der Condensator *B* eine Zink- und eine Kupferplatte, alle vier, wenigstens den Oberflächen nach, aus chemisch reinen Metallen bestehend.

*a* Die Daniell'sche Kette wurde mit dem Condensator *A* in der Art verbunden, daß das Zink der Kette mit der Zinkplatte des Condensators, das Kupfer der Kette mit der Platinplatte metallisch verbunden war.

Fragen wir uns, welche Ladung der Condensator nun erhalten werde, so brauchen wir nur von der einen Platte ausgehend durch die Kette hin nach der anderen Platte die Erregungsstellen aufzuzählen. Von der Zinkplatte z. B. anhebend finden wir, den zwischenliegenden Kupferdraht, welcher diese Platte mit dem Zink der Kette verbindet außer Acht lassend, die erste Erregungsstelle bei der Berührung zwischen dem Zink der Kette mit dem Vitriol, welcher letztere positiv erregt wird. Die zweite Erregungsstelle tritt auf zwischen dem Kupfervitriol und dem Kupfer und zwar in entgegengesetztem Sinne, indem das Kupfer negativ wird. Dazu kommt noch die elektrische Differenz

1) Es war eigentlich eine mit Platin galvanisch überzogene Kupferplatte, die jedoch nach §. 5 als massive Platinplatte angesehen werden darf.

zwischen dem Kupfer und dem Platin, von der wir wissen, daß sie das Platin negativ erscheinen läßt. Die elektromotorische Kraft, mit welcher Elektrizität nach der Platinplatte getrieben wird, ist also gebildet aus folgender algebraischen Summe von elektrischen Differenzen:

$$+ \text{Zn} | \ddot{\text{Zn}} \ddot{\text{S}} - \text{Cu} | \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} - \text{Cu} | \text{Pt}.$$

Setzt man statt  $\text{Cu} | \text{Pt}$  hier lieber  $\text{Zn} | \text{Pt} - \text{Zn} | \text{Cu}$  so gewinnt der Ausdruck die Gestalt

$$(\text{Zn} | \text{Cu} + \text{Zn} | \ddot{\text{Zn}} \ddot{\text{S}} - \text{Cu} | \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}}) - \text{Zn} | \text{Pt},$$

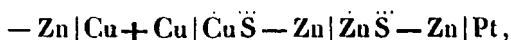
wofür wir, wenn  $D$  die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette bezeichnet,

$$D - \text{Zn} | \text{Pt}$$

schreiben können. Da wir nun finden, daß durch diesen Proceß die Platinplatte positiv geladen wird, so ergibt sich daraus, daß die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette größer ist als die elektrische Differenz von Zink und Platin. Dieselbe Ladung, nur von negativer Elektrizität, finden wir auf der Zinkplatte, und es leuchtet wohl ein, daß die Ungleichheit in den absoluten Größen der Tendenzen beider Platten, welche davon herrühren könnte, daß der Indifferenzpunkt in der Kette zufällig nahe an ihrem einen Ende gelegen hätte, als verschwindend und innerhalb der sonstigen Beobachtungsfehler fallend angesehen werden dürfe, wenn nur die condensirende Kraft des Condensators oder, mit Anderen zu reden, seine Verstärkungszahl sehr bedeutend ist. Die Nähe aber, in welcher bei diesen Versuchen die Platten bei einander stehen, bringt es mit sich, daß sie das 200- bis 300fache von dem Elektrizitäts-Quantum aufnehmen, was eine alleinstehend empfangen würde. Die an beiden Platten gefundenen Zahlenwerthe für  $D - \text{Zn} | \text{Pt}$  will ich der Uebersichtlichkeit wegen weiter unten mit den anderweiten Ergebnissen der Versuchsreihe zusammenstellen.

b. Das Zink der Kette wurde mit der Platinplatte, das Kupfer derselben mit der Zinkplatte verbunden. Es wurde

also die Platinplatte geladen durch die elektromotorische Kraft



das ist mit negativer Elektrizität von der Elektrizitäts-Quelle  $\text{D} + \text{Zn} | \text{Pt}$ .

c. Die beiden Platten wurden unmittelbar durch einen Messingdraht verbunden, so daß sie durch ihre elektrische Differenz  $\text{Zn} | \text{Pt}$  allein geladen wurden.

d. Zwischen den eben genannten Versuchen waren in der am Ende des §. 2 angegebenen Reihenfolge die analogen Operationen mit dem Condensator *B* vorgenommen und also die Werthe bestimmt von  $\text{D} - \text{Zn} | \text{Cu}$ ,  $\text{D} + \text{Zn} | \text{Cu}$  und  $\text{Zn} | \text{Cu}$  unmittelbar.

In der folgenden Zusammenstellung sind nun die vom Elektrometer für die einzelnen Combinationen gegebenen Ladungen der Condensatorplatten zu erschen. Jede Zahl ist das Ergebniss einer einzigen Messung, nicht etwa ein Mittel aus mehreren.

Condensator <i>A</i> .				Condensator <i>B</i> .			
	Zink- platte.	Platin- platte.	Mittel.		Zink- platte.	Kupfer- platte.	Mittel.
$\text{D} - \text{Zn}   \text{Pt}$	3,01	2,92	2,965	$\text{D} - \text{Zn}   \text{Cu}$	3,15	3,01	3,08
$\text{D} + \text{Zn}   \text{Pt}$	11,98	12,02	12,00	$\text{D} + \text{Zn}   \text{Cu}$	11,0	11,02	11,06
$\text{Zn}   \text{Pt}$	4,46	4,46	4,46	$\text{Zn}   \text{Cu}$	3,92	4,05	3,985

Die halbe Summe von  $\text{D} + \text{Zn} | \text{Pt}$  und  $\text{D} - \text{Zn} | \text{Pt}$ , nämlich 7,48(25), giebt die Ladung, welche der Condensator von der Daniellschen Kette allein bekommen haben würde, wenn es möglich gewesen wäre, die elektrische Verschiedenheit seiner beiden Metalle bei der Ladung ganz außer Wirksamkeit zu setzen. Die halbe Differenz derselben Größen liefert die Zahl 4,5175, welche nur wenig von dem direct gefundenen Werthe 4,46 für die elektrische Differenz von Zink und Platin abweicht.

Man weiß also jetzt, daß sich die elektrische Differenz zwischen Zink und Platin zu der elektrischen Differenz

zwischen den Polen der Daniell'schen Kette verhält wie 4,52 zu 7,48 oder, wenn man aus den beiden gefundenen Werthen für  $\text{Zn}|\text{Pt}$  das Mittel nimmt, wie 4,49 zu 7,48.

Berechnet man die Ergebnisse des Condensators  $B$ , so findet man für ihn  $D=7,07$  und  $\text{Zn}|\text{Cu}=3,99$ , während für letztere Gröfse die unmittelbare Messung 3,985 gegeben hatte. Es verhält sich also die elektrische Differenz von Zink und Kupfer zu der elektrischen Differenz zwischen den Polen derselben Kette wie 3,99 zu 7,07.

Nun wir also das Verhältnifs in den condensirenden Kräften der Condensatoren wissen, ist die Aufgabe gelöst und das Ergebnifs dieser einen Versuchsreihe ist, wenn wir ein für allemal die elektrische Differenz zwischen Zink und Kupfer gleich 100 setzen wollen

$$\text{Zn}|\text{Pt} : \text{Zn}|\text{Cu} = 106,4 : 100.$$

Die Wiederholung derselben Messungen lieferte in einem zweiten Falle statt 106,4 die Zahl 106,8, in einem dritten jedoch, wo die Kette gröfsere Unregelmäfsigkeiten zeigte, 111,2. Das Mittel aus den drei Versuchsreihen giebt 108,1, ich möchte es jedoch, weil die beiden ersten Versuchsreihen regelmäfsiger verliefen, lieber in runder Zahl auf 107 setzen.

### §. 5.

*Statt massiver Condensatorplatten kann man solche mit galvanischen Ueberzügen nehmen.*

Um diesen Punkt, der sich durch rein theoretische Betrachtungen nicht von vorn herein erledigen läfst, auf dem Wege des Experimentes zu untersuchen, bekleidete ich eine Zinkplatte durch Anwendung von Kalium-Kupfer-Cyanür mit Hülfe eines schwachen Stromes dünn aber vollständig mit Kupfer. Der eine Condensator trug neben dieser überkupferten Zinkplatte eine massive Zinkplatte, der andere die beiden Metalle in massiven Platten. In der angegebenen Weise wurde darauf die elektrische Differenz von Zink und Kupfer mit derselben dritten Elektrizitätsquelle, nämlich der Daniell'schen Kette, verglichen, und es stellte sich heraus, dafs die überkupferte Zinkplatte ge-

nau wie die massive Kupferplatte sich verhielt. Ich bekam zwar niemals ganz genau dieselben Zahlen, doch war der Unterschied immer nur sehr gering und zwar in der Art, daß bald der eine Condensator, bald der andere  $\text{Zn|Cu}$  etwas größer erscheinen liefs, so daß die Unterschiede eben auf Beobachtungsfehler zu schieben sind.

Aus diesem Factum wird man schliessen können, daß überhaupt galvanisch überzogene Metallplatten, als Condensatorplatten benutzt, die Wirkung massiver Platten besitzen, zumal theoretische Gründe diese Vermuthung unterstützen.

### §. 6.

#### Resultate der Untersuchungen verschiedener Metalle.

a. Die elektrische Differenz zwischen Platin und Zink ist oben schon zu 107 angegeben, wobei als Maafsstab die Differenz zwischen Kupfer und Zink gleich 100 gesetzt war. Derselbe Maafsstab ist bei den folgenden Bestimmungen zum Grunde gelegt. Ich bemerke noch, daß statt der Platinplatte eine Kupferplatte diente, welche durch Hülfe von Platinsalmiak nach Böttger's Vorschrift mittelst eines ziemlich starken Stromes mit Platin überzogen war und daß die Zinkplatte hier, wie bei allen Versuchen einen chemisch reinen Ueberzug durch Kalium-Zink-Cyanür auf galvanischem Wege erhalten hatte.

b. Für Gold und Zink fand ich in drei Versuchsreihen die Zahlen 115,9, 111,3 und 111,0, also im Mittel 112,7. Statt der Goldplatte diente eine (chemisch rein) vergoldete Messingplatte.

c. Silber (eine versilberte Messingplatte) gab ein Mal 104,8, das andere Mal 106,4, also im Mittel 105,6.

Bei den folgenden Messungen diente eine nach Böttger's Vorschrift, jedoch unter Anwendung eines sehr starken Stromes, mit Eisen überzogene Messingplatte. Die Farbe war nicht die weisse des chemisch reinen Eisens, sondern eine glänzende graue, doch hatten sich beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit und dem Abspülen dunklere

graue Flecke eingestellt, die von Oxydation herrühren möchten. Obschon nun die ganze Platte mit Tripel und Baumwolle gehörig abgerieben wurde, möchte ich doch der Ansicht seyn, daß sie zum großen Theile als sogenanntes passives Eisen zu betrachten sey und in ihrer Wirkungsweise viel näher nach dem negativen Ende der Metallreihe liege, als reines Eisen. Ich glaube dieß hauptsächlich schon deswegen, weil sich unter Benutzung dieser Platte die elektrische Differenz zwischen Zink und Eisen viel größer herausstellte als die zwischen Zink und Blei oder zwischen Zink und Zinn. Dennoch aber sind die Messungen an dieser Eisenplatte sehr belehrend, weil sie die Brauchbarkeit der Methode und zugleich das Gesetz der Spannungsreihe sehr evident beweisen.

d. Es stellten sich als die elektrische Differenz des Zinks mit dieser Platte die Zahlen 77,3 und 72,1 heraus, deren Mittel 74,7 ist.

Nach den bisherigen Ergebnissen mußte nach dem Gesetze der Spannungsreihe

$\text{Fe}|\text{Cu}=25,3$ ,  $\text{Fe}|\text{Pt}=32,3$ ,  $\text{Fe}|\text{Au}=38$  und  $\text{Fe}|\text{Ag}=30,9$  seyn. Die directen Messungen ergeben nun  
für  $\text{Fe}|\text{Cu}$  die Zahlen 34,8 und 28,8, also im Mittel 31,9;  
für  $\text{Fe}|\text{Pt}$  die Zahlen 33,7; 31,6 und 31,5, also im M. 32,3;  
für  $\text{Fe}|\text{Au}$  die Zahlen 39,8 und 39,56 also im Mittel 39,7;  
für  $\text{Fe}|\text{Ag}$  die Zahl 29,8.

Mit Ausschluss der Zahl für  $\text{Fe}|\text{Cu}$  entsprechen diese Ergebnisse genügend den Anforderungen des Gesetzes.

e. Mit dem Bleie ging es mir schlecht oder vielmehr so, daß sich die Nothwendigkeit ergiebt, den Condensator anders einzurichten. Eine massive Bleiplatte war noch ganz blank mit ihren Lackstellen versehen, konnte aber erst anderen Tages geprüft werden, wo sie schon ihren Glanz zumeist verloren hatte. Sie wurde gegen eine Kupferplatte geprüft und es stellten sich an diesem Tage für  $\text{Pb}|\text{Cu}$  die Zahlen 92,7 und 90,1 heraus, am folgenden Tage 81,9 und am dritten 74,0. Aller Glanz war jetzt auch verschwunden und das Blei ganz angelaufen.

f.



f. Am dritten Tage, nachdem eine Zinnplatte einer Kupferplatte gegenüber gehängt war, ergab sich für  $\text{Sn}|\text{Cu}$  der Werth 42,3; doch traue ich auch diesem Resultate nicht, weil ich zwei Tage vorher bei einer Vorprüfung durch unmittelbare Verbindung beider Platten mittelst eines Drahtes eine weit größere Differenz zwischen Kupfer und Zinn gefunden hatte als an dem Tage, wo die eigentliche Versuchsreihe angestellt wurde.

Am auffallendsten wird vielleicht erscheinen, daß die elektrische Differenz zwischen Zink und Platin so wenig größer erscheint, als die zwischen Zink und Kupfer, da doch die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette so viel größer ist als die der Daniell'schen. Darin liegt indessen kein Einwand irgend einer Art. Wir wissen, daß das Platin von der Salpetersäure positiv erregt wird, und sollte es sich nur herausstellen, daß diese Erregung ungefähr die Stärke erlange, mit welcher das Zink von seinem Vitriole negativ erregt wird, so reicht die Zahl 107 vollkommen hin, die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette zu erklären. Diese kleine Arbeit werde ich nächstens unternehmen, um den letzten Zweifel an der Richtigkeit des Satzes zu entfernen, daß die elektromotorische Kraft einer Kette lediglich aus den elektrischen Differenzen der in ihr sich berührenden Körper zusammengesetzt ist.

### §. 7.

#### B e d e n k e n.

Statt die Arbeit mit anderen Metallen fortzusetzen, breche ich sie hier vorerst ab. Die Versuche mit dem Bleie zeigen zur Genüge, daß die Ergebnisse nur dann Werth haben, wenn die Oberflächen der Condensatorplatten rein metallisch sind, und so möchte es vorerst am nöthigsten seyn, diese so einzurichten, daß sie ganz frei von Lack sind und jeden Augenblick abgeputzt werden können. Wer kann auch dafür einstehen, daß nicht die an der Oberfläche der Metalle condensirten Gase, wie sie bei den Moser'schen Bildern gethan, so auch hier eine Rolle spielen?

So gern ich auch der Ansicht wäre, daß meine Messungen die Stellung der edlen Metalle in der Spannungsreihe einigermaßen richtig bestimmen, so will ich doch nicht leugnen, daß ich neue Versuchsreihen mit neuen Instrumenten anzustellen für nöthig erachte. Der Grund, weshalb ich dennoch eine halbfertige Arbeit veröffentliche, ist abgesehen davon, daß der größte Theil dessen, was ich geschrieben habe, doch geschrieben werden mußte, in unseren Zeitverhältnissen zu suchen, welche eine Unterbrechung der Arbeiten als möglich erscheinen lassen.

Cassel den 15. October 1850.

---

## II. *Die Theorie der Farben dünner Blättchen;* *von E. Wilde.*

---

### Die Geschichte dieser Theorie.

**Zu** den *Farben dünner Blättchen (Lamellen)* gehören nicht allein die von Newton vorzugsweise beobachteten, die in einer dünnen Luft- oder Wasserschicht zwischen zwei Glaslinsen entstehenden und die der Seifenblasen, sondern überhaupt alle jene Farben, die jedesmal da sichtbar werden, wo das Licht aus einem Mittel in ein anderes *von sehr geringer Tiefe*, und aus diesem wieder in das erste oder in ein von demselben verschiedenes übergeht. Hierher sind also auch die Farben zu rechnen, die man zwischen einer Glaslinse und jedem anderen spiegelnden festen Körper z. B. einem Metallspiegel bemerkt; hierher gehören ferner die Farben des polirten Stahles, wenn sich auf demselben in einer hohen Temperatur dünne Häutchen durch Oxydation gebildet haben, oder die der Fensterscheiben, wenn sie sich bei starker Kälte der äußeren Luft im wärmeren Zimmer mit einer sehr dünnen Eisschicht zu belegen anfangen, so wie die lebhaften Farben, die man beim Anhauchen des