

harrt, wenn es in Salpetersäure gebracht wird, in der sich gewöhnliches Eisen mit Lebhaftigkeit auflösen würde.

Ich behalte mir vor, in einer späteren Abhandlung die Resultate meiner neuesten Untersuchungen über die Passivität des Eisens mitzutheilen, und bei diesem Anlasse dann in die nähere Erörterung der Frage einzutreten: ob der passive Zustand des Eisens in allen Fällen, wo wir ihn beobachten, von einer und eben derselben Ursache herrühre? Für jetzt genügt es mir, die Aufmerksamkeit der Physiker auf eine Anzahl neuer Erscheinungen hingelenkt zu haben, welchen, nach meinem Urtheile, eine nicht ganz geringe theoretische Wichtigkeit zukommt <sup>1</sup>).

---

V. *Eine Methode, die Constanten der Volta'schen Ketten zu bestimmen; von M. H. Jacobi.*

(Aus dem Bulletin der St. Petersburger Academie, T. X p. 257.)

---

**B**ekanntlich können die Constanten Volta'scher Ketten, nämlich elektromotorische Kraft und Leitungswiderstand, aus zwei Beobachtungen der Stärke des Stromes, leicht abgeleitet werden. Indessen fehlt es uns bis jetzt noch an einem Instrumente, das allen Anforderungen entspräche, die an derartigen Messungen zu machen wären. Die von Lenz und mir häufig angewandte Nervander'sche Tangentenbussole, nach einer bis jetzt noch nicht beschriebenen Construction, würde vor allen den Vorzug verdienen, wenn sie nicht bis jetzt noch einigen Mängeln unterläge. Diese werden aber hoffentlich beseitigt werden, wenn Hr. Nervander, wie er versprochen, die Theorie seines Instrumentes gegeben, und die

1) Vorgelesen in der naturforschenden Gesellschaft zu Basel, den 28. April 1842.

Regeln aufgestellt haben wird, wonach das Verhältniß der Theile angeordnet werden müsse, damit, ohne zu viel von der Empfindlichkeit aufzuopfern, das Gesetz der Tangenten auch noch bei den größeren Deviationen über  $30^\circ$  oder  $40^\circ$  hinaus bestehe. Ein lästiger Umstand ist übrigens der, daß zu viel von der Vertheilung des Magnetismus in der Nadel abhängt, ein Einfluß, welcher der Natur der Sache nach schwer zu eliminiren seyn wird.

Die *Sinusbusssole* unterliegt dieser Unbestimmtheit des Gesetzes weniger, und kann, wenn der Multiplicator auf eine angemessene Weise eingerichtet ist, auch für stärkere Ströme gebraucht werden: indessen sind die Messungen mit ihr langweilig, weil man die Nadel immer mit dem Multiplicator verfolgen muß, und so die Beobachtungen eine ungleich größere Zeit erfordern, als die mit der Tangentenbusssole <sup>1)</sup>. Für gewisse Arbeiten

1) Der Aufwand von Zeit und Mühe, welchen der Gebrauch der Sinusbusssole mit sich führt, ist meines Erachtens, neben den großen Vorzügen, die dieses Instrument vor allen ähnlichen behauptet, von keinem Belang. Hat man erst einige Uebung im Einstellen erlangt, so kann man es, erst aus freier Hand, dann mittelst der Schraube, in zwei, höchstens drittelhalb Minuten ganz bequem vollziehen, und so viel Zeit, sollte ich denken, müßte schon immer zu einer genauen Beobachtung übrig seyn. Ich kann nicht glauben, daß das neue Meßverfahren des Hrn. Verf., welches denn doch auch bei jeder Beobachtung eine Einstellung verlangt (und, beiläufig gesagt, nicht auf alle galvanometrischen Probleme anwendbar ist) minder mühsam und zeitraubend seyn sollte. Selbst unbeständige Ströme lassen sich in ihrem Verlaufe noch recht gut mit der Sinusbusssole verfolgen, sobald nur die Aenderung ihrer Stärke nicht zu rasch geschieht (in welchem Falle übrigens eine Messung, wenn sie überhaupt noch möglich ist, doch schwerlich großen Werth haben kann), und zugleich der Durchmesser der Scheibe, in deren gekerbten Rand die Schraube eingreift, nicht zu groß ist gegen die Ganghöhe dieser. Wäre letzteres der Fall, so würde sich allerdings die feine Drehung des Instruments, ohne sonstigen Vortheil, nur sehr langsam bewerkstelligen lassen.

Es ist übrigens ein Leichtes, die Sinusbusssole so einzurichten, daß sie die (sogenannte) Tangentenbusssole in sich vereinigt. Und diese Vereinigung macht eigentlich das letztere Instrument erst vollkommen,

halte ich sie sogar für unbrauchbar, z. B. wenn davon die Rede ist, den Strom während des Ganges einer elektromagnetischen Maschine zu messen. Die Becquerel'sche *Wage* kann nur zu partiellen Zwecken dienen, und es wäre am Ende wirklich am vortheilhaftesten den Werth der Grade einer gut construirten Bussole auf empirischem Wege durch gleichzeitige elektrolytische Zersetzungen zu bestimmen, wenn nicht die ursprüngliche Arbeit, sobald sie mit allen, einer gröfseren Genauigkeit entsprechenden Vorsichtsmafsregeln ausgeführt werden soll, eine zu mühsame wäre.

Unter diesen Umständen wäre es vortheilhaft, wenigstens die Bestimmung der Constanten, unabhängig von der Messung der Ströme machen und mit jeder beliebigen Bussole vornehmen zu können, deren Gesetz eben nicht bekannt ist. Hr. Poggenдорff hat in zwei neuerdings publicirten Abhandlungen zwei Methoden bekannt gemacht, um gewisse Verhältnisse der Constanten zweier verschiedenen Volta'schen Combinationen, auf eine einfache Weise zu bestimmen. Diese Methoden wären gewifs recht brauchbar, wenn sie nicht, wie der Verfasser

indem man dann in den Stand gesetzt ist, dasselbe, nach der von mir im sechsten Heft dieses Jahrgangs beschriebenen Methode, für jegliche Gestalt des Drahtgewindes mit Genauigkeit zu graduiren und zu Messungen bis zu den Gränzen des Quadranten brauchbar zu machen. Freilich gewählt das Instrument, so angewandt, nicht den Grad von Genauigkeit und Empfindlichkeit, welchen es als Sinusbussole besitzt, besonders nicht bei grofsen Ablenkungswinkeln, wo er sich bei letzterer in dem Maafse steigert, dafs man z. B. bei  $85^\circ$  Ablenkung, wenn die Ablesung auch nur bis zu ganzen Minuten reicht, noch fast  $\frac{1}{2500}$  der Kraft wahrnehmen und selbst messen kann, wenn, was bei kleineren Ablenkungen nur nach längeren Zwischenzeiten nöthig ist, auf die täglichen Variationen der erdmagnetischen Declination und Intensität Rücksicht genommen wird; — allein dafür bietet die Anwendung eines feststehenden Drahtgewindes eine wenigstens theilweise Entschädigung, indem man nicht nur der Einstellungen überhoben ist, sondern auch, ohne weitere Hülfsmittel, über eine sehr umfangreiche Skale zu verfügen hat.

auch gleich selbst nachgewiesen hat, auf einem fehlerhaften Principe beruhen <sup>1)</sup>). Es genügt nämlich keineswegs, mit einer mathematisch-physikalischen Formel, gewisse algebraische Umwandlungen vorzunehmen, und deren Resultaten die eben bequeme Deutung zu geben, wenn nicht die Formel so umfassend ist, daß sie ihr Correctiv für alle Fälle und alle veränderlichen Elemente in sich trägt. Bezeichnen wir z. B. die elektromotorischen Kräfte zweier Volta'schen Combinationen mit  $A$  und  $A'$ , so kann der Natur der Sache nach der Ausdruck  $A - A'$  gar nicht existiren, da mit dem quantitativen Unterschiede, dem relativen Gegensatze der dadurch bezeichnet werden soll, zugleich ein qualitativer Unterschied oder ein absoluter Gegensatz hervortritt. Das  $+A'$  nämlich bezeichnet die elektromotorische Kraft einer gewöhnlichen Kette, an deren positiven Elemente sich Oxygen, an deren negativem Elemente sich Hydrogen entwickelt. Die Kette, welche mit  $-A'$  bezeichnet wird, ist *deshalb* eine ganz andere wie die frühere, weil ihre elektrolytischen Beziehungen nicht mehr normal sind, sondern sich rein umgekehrt haben. Hydrogen wird am Zink entwickelt und das Kupfer wird oxydirt. Solches spezifische Verhalten tritt zwar auch bekanntlich bei einfachen Ketten auf, und

1) Fehlerhaft ist das Princip wohl nicht zu nennen; aber es wird durch Umstände, die indess nur als secundär betrachtet werden können, in seiner Anwendung beeinträchtigt und beschränkt, und das ist's, was ich selbst glaube umständlich genug dargethan zu haben. Hoffentlich werden die Physiker mir indess kein Verbrechen daraus gemacht haben, daß ich die Theorie auf einen Fall anwandte, wo sie zwar keine ganz befriedigende Zahlenwerthe liefern konnte, doch aber im Allgemeinen ihre Richtigkeit bewährte, und zugleich Erscheinungen näher kennen lehrte, die interessant genug sind, um weiter verfolgt zu werden. Ich selbst gedenke deshalb noch später auf den Gegenstand zurückzukommen, und will hier nur bemerken, daß die strenge Anwendbarkeit des Principis auf hydro-galvanische Ketten (bei magneto-elektrischen kann sie wohl von vorn herein keinem Zweifel unterliegen) bis jetzt vorzüglich daran scheiterte, daß die Messungen nicht rasch genug, nicht momentan ausgeführt werden konnten. P.

scheint durch einen allmählig fortschreitenden quantitativen *Rückgang* vorbereitet zu seyn, indessen hat Fechner nachgewiesen, daß die Veränderungen der elektromotorischen Kraft, die wir gegenwärtig gewöhnlich mit Polarisation bezeichnen oder dieser zuschreiben, sich sprungweise äufsern; und obgleich dessen experimentelle Beweise weder befriedigend noch erschöpfend genannt werden können, so hat es doch eine große Wahrscheinlichkeit für sich, daß es so sey; denn alle qualitativen Veränderungen in der physikalischen und chemischen Natur sind wir gewohnt nur eben auf solche Weise vor sich gehen zu sehen. Gleich im Beginne meiner hiesigen Arbeiten hatte ich Versuche angestellt, um eine Ansicht über die Vorzüge der Platin-Zink-Kette vor der Kupfer-Zink-Kette in gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure dadurch nachzuweisen, daß ich beide in entgegengesetzter Richtung mit einander verband. Aber die Schwankungen in der Stärke des Stromes, ja sogar die Umkehrungen in dessen Richtung, die hierbei stattfanden, ließen mich zu keinem Resultate kommen. Ich unterließ auch eine Publication dieser Versuche, weil die Methode sich als fehlerhaft erwiesen hatte, und die Deutung, warum sie es sey, ganz nahe auf der Hand lag.

In einem Aufsätze, den ich der Academie in der Sitzung vom 3. September v. J. präsentirt hatte, habe ich eine Methode angegeben, um mit einer gewöhnlichen Bussole, bei der man das Gesetz nicht kennt, wonach die Ablenkung der Nadel von der Stärke des Stromes abhängig ist, die Verhältnisse der elektromotorischen Kräfte verschiedener Volta'schen Combinationen durch meinen Widerstandsregulator zu bestimmen <sup>1</sup>). Von diesem lu-

1) Vergl. Ann. Bd. LIV S. 347. — Ich erlaube mir dabei zu erinnern, daß ich dieselbe (oder wenigstens eine im Princip mit ihr identische) Methode anwandte, ehe sie dem Hrn. Verfasser von Hrn. Wheatstone mitgetheilt wurde. Man sehe Annalen, Bd. LIII S. 526. P.

strumente, das ich seitdem Volt'agometer genannt habe, und dessen Construction durch die HH. Lenz und Nervander bedeutend verbessert worden ist, habe ich in der vorigen Sitzung unserer Klasse eine neue Zeichnung und Beschreibung gegeben. Die früher angewandte und erwähnte Methode diente zwar zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte, nicht aber zur Bestimmung der Leitungswiderstände. Dieses Element und dessen Modification steht zwar mehr in unserer Gewalt, ist aber nicht minder wichtig und wesentlich als das andere. Zuerst erfordert mein Verfahren, eben so wie das Ohm'sche, eine genaue, ein für allemal zu machende Bestimmung der constanten, in dem Volta'schen Kreise befindlichen Leitungswiderstände, z. B. des Multiplicators, der Zuleitungsdrähte u. s. w. Dann außerdem die Bestimmung noch eines oder mehrerer Hilfsdrähte. Alles wird, wie es sich von selbst versteht, in Windungen des Volt'agometers ausgedrückt. Ist nun  $A$  die elektromotorische Kraft und  $\lambda$  der Leitungswiderstand des Plattenpaares, bezeichnet  $l$  die Summen der Leitungswiderstände des Multiplicators, der Zuleitungsdrähte und der Anzahl Windungen des Agometers, die hinzugefügt werden müssen, um die Nadel auf einen bestimmten Ablenkungswinkel  $\alpha$  zu erhalten; bezeichuet ferner  $L$  einen Hilfsdraht, welcher als Nebenschließung die Kette unmittelbar schließt, so ist der Theil des Stromes, der durch den Multiplicator geht:

$$\frac{AL}{\lambda(l+L)+lL} = \varphi(\alpha) \dots \dots \dots (I)$$

Hebt man die Nebenschließung auf und führt durch Drehung des Agometers, der sich mit in der Kette befindet, noch einen solchen Leitungswiderstand  $x$  hinzu, daß die Nadel wieder dieselbe Ablenkung  $\alpha$  zeigt, so erhält man:

$$\frac{A}{\lambda+l+x} = \varphi(\alpha) \dots \dots \dots (II)$$

woraus sich ergibt:

$$\lambda = \frac{xL}{l} \dots \dots \dots (III)$$

Haben für eine andere Kette dieselben Buchstaben dieselbe Bedeutung, so erhält man:

$$\lambda' = \frac{x'L}{l'} \dots \dots \dots (IV)$$

und ferner:

$$A : A' = \lambda + l + x : \lambda' + l' + x' \dots \dots (V)$$

wodurch das Verhältniß der elektromotorischen Kräfte gegeben ist. Man muß darauf aufmerksam seyn, daß  $x$ ,  $x'$  nur die hinzugefügten, und nicht die an der Theilung abgelesenen Windungen des *Agometers* bedeuten. Richtet man durch Drehung des letzteren die Ablenkung  $\alpha$  so ein, daß die Nadel gerade über einem Theilstriche steht, so kann man eine viel größere Genauigkeit der Beobachtung erlangen, die bei 5- bis 6zölligen Kreisen bis auf eine Minute verbürgt werden kann, wenn die Spitze des Zeigers, welchen die Nadel trägt, hinlänglich fein ist. Die auf diese Weise zu machenden Messungen sind sehr expeditiv, besonders wenn ein Gehülfe das *Agometer* dreht und abliest.

Zur vorläufigen Prüfung dieser Methode habe ich eine Grove'sche Platin-Zink-Kette, eine Daniell'sche Kupfer-Zink-Kette und dann beide hinter einander combinirt mit einander verglichen. Die Ablenkung betrug etwa 20°, die zur Ladung gebrauchte Schwefelsäure hatte 1,17 spec. Gewicht, die Nebenleitung  $L$  war = 2,367 und der Widerstand des Multipliers und der Zuleitungsdrähte bis zum Nullpunkte des *Agometers* = 10,840.

## Daniell'sche Kupfer-Zink-Kette.

No. der Versuche	$l$	$x$	$\lambda = \frac{Lx}{l}$	$\lambda + l + x$
I.	13,768	6,251	1,075	21,094
II.	13,731	6,244	1,076	21,051
III.	13,722	6,228	1,074	21,024
IV.	13,687	6,233	1,078	20,998
Mittel aus den 4 Beobachtungen			1,076	21,042

## Grove'sche Platin-Zink-Kette.

No. der Versuche	$l'$	$x'$	$\lambda' = \frac{Lx'}{l'}$	$\lambda' + l' + x'$
I.	27,206	7,425	0,646	35,277
II.	27,187	7,392	0,644	35,223
III.	27,162	7,370	0,642	35,174
IV.	27,148	7,340	0,640	35,128
Mittel aus den 4 Beobachtungen			0,643	35,201

## P. Z. K. Z.

No. der Versuche	$l''$	$x''$	$\lambda'' = \frac{Lx''}{l''}$	$\lambda'' + l'' + x''$
I.	32,716	21,303	1,541	55,560
II.	32,928	20,988	1,509	55,417
III.	32,921	20,869	1,505	55,295
IV.	32,867	20,824	1,505	55,196
Mittel aus den 4 Beobachtungen			1,515	55,389

Aus der Rechnung ergäbe sich:

$$\lambda + \lambda' = \lambda'' = 1,719,$$

aus der Beobachtung aber:

$$\lambda'' = 1,515$$

ferner aus der Rechnung:

$$A + A' = A'' = 56,243,$$

aus der Beobachtung aber:

$$A'' = 55,389.$$

Diese an sich unbedeutenden Unterschiede würden

vielleicht noch mehr verringert worden seyn, wenn auf die in meinem vorigen Aufsätze angedeutete Correction der Windungen Rücksicht genommen wäre; indessen zeigt es sich auch hier, was ich in der bei weitem größten Zahl der mir vorgekommenen Fälle bemerkt habe, daß nämlich bei denselben Ketten mit der Zu- oder Abnahme des einen Elementes, bis auf eine gewisse Gränze hinaus, immer auch eine Zu- oder Abnahme des andern Elementes verbunden ist. Es findet sich sehr selten, und dann nur in den spätern Stadien der Wirksamkeit der Ketten, daß diese Beziehungen sich umkehren.

---

In einem früheren Aufsätze: » *Mesure comparative de l'action de deux couples voltaïques etc.*«, den ich der Academie bereits in der Sitzung vom 31. Januar 1840 mitgetheilt hatte <sup>1)</sup>, habe ich gezeigt, auf welche Weise allein praktische Folgerungen aus der Bestimmung der Constanten einer Kette gezogen werden können. Ich hielt es für genügend, den Gegenstand, obgleich er wichtig ist, nur angedeutet zu haben. Indessen bin ich veranlaßt doch einige Worte hinzuzufügen. Hr. Lenz und ich haben in einer von uns gemeinschaftlich abgefaßten Abhandlung, welche am 6. Juli 1838 gelesen worden ist, die verschiedenen Umstände untersucht, welche bei der Elektromagnetisirung des weichen Eisens vorkommen, und daraus die Formel entwickelt, für diejenige Anordnung, welche dem Maximo der Wirkung entspricht. Die Bedingungen derselben werden erfüllt, wenn der Leitungswiderstand der Batterie dem Leitungswiderstande des unwickelnden Schließungsdrahtes gleich ist. Dieser Satz ist später von Hrn. W. Weber von Neuem ausgesprochen worden. Es begreift sich, daß es sich hierbei nicht um eine bloße algebraische Behandlung der Ohm'schen Formel handelt, sondern daß, wie aus unserm Aufsätze

1) *Annalen*, Bd. I. S. 510.

zu ersehen ist, eine Menge anderer Bestimmungen vorhergehen mußten, die, weil sie glücklicherweise sehr einfache Resultate hatten, später von andern so aufgenommen wurden als verstünden sie sich von selbst. Die Maxima der elektromagnetischen Effecte sind also des obigen einfachen Ausdruckes fähig; wollte man dagegen die Maxima der im Voltameter zu erhaltenden elektrolytischen Effecte auf diese Weise berechnen (Poggendorff, Jan. 1842, S. 47) und die Kette danach anordnen, so würde man ein falsches physikalisches Resultat erhalten, obgleich in der algebraischen Rechnung kein Verstoß begangen worden ist. Ich habe nämlich in einem Aufsätze »über das chemische und magnetische Galvanometer« (Bulletin vom 19. April 1839) <sup>1)</sup> gezeigt, daß das Voltameter nicht mit einem Drahte von constantem Leitungswiderstande verglichen werden könne, indem »die Aequivalenz zwischen flüssigen und festen Leitern nicht absolut ist, sondern von der Stärke des Stromes abhängt <sup>2)</sup>. Die weiteren Versuche, die sich

1) Annalen, Bd. XXXXVIII S. 26.

2) Daß die sogenannte Polarisation, welche eben die Aequivalenz zwischen flüssigen und festen Leitern nicht absolut macht, von der Stärke (so wie von der Dauer) des Stromes abhängt, war wohl schon lange vor dem Hrn. Verf., namentlich durch Fechner's Versuche, bekannt, und konnte mir zur Zeit, da ich den angeführten Aufsatz schrieb, um so weniger unbekannt seyn, als ich bereits ein halbes Jahr zuvor aus eigener Erfahrung gelernt hatte, daß jenes complicirte Phänomen nicht bloß von der Stärke und Dauer des Stroms, sondern auch von der Dichtigkeit desselben, und, was selbst für meine früheren Versuche von Wichtigkeit ist, von dem gegenseitigen Abstände der Platten bedingt wird. — Bekannt mit allen diesen Erscheinungen, habe ich auch auf der vom Hrn. Verf. citirten Seite meines Aufsatzes gesagt: »Man kann für diese Aufgabe die Schwächung des Stroms, welche die Einschaltung des Voltameters hervorbringt, als Folge eines von letzterem verursachten constanten Widerstands ansehen, oder, wenn man daran Anstoß nähme, da in Wahrheit durch das Voltameter zugleich der Widerstand vermehrt und die elektromotorische Kraft geschwächt wird, sich statt dieses Instruments

in demselben Aufsatze befinden, bestätigen dieses Ergebnifs vollkommen. Als ich mich damals viel mit Wasserzersetzung beschäftigte wäre mir ein bestimmtes Gesetz über die zweckmäfsigste Anordnung der Batterien und der Voltmeter sehr willkommen gewesen. Die Polarisation der Elektroden liefs aber nur zu einigen empirischen Resultaten in dieser Beziehung gelangen.

Will man die Wirkung zweier Volta'schen Combinationen mit einander vergleichen, so kann es nur so geschehen, dafs man sich ihre gegebenen Gesamtoberflächen  $s$ ,  $s'$  in so viel Plattenpaare  $z$ ,  $z'$  zerschnitten denkt, dafs deren Leitungswiderstand dem andern in der Kette befindlichen und den Effect bedingenden Leitungswiderstand  $L$  gleich sey, oder dafs:

$$\frac{z^2 \lambda}{s} = \frac{z'^2 \lambda'}{s} = L.$$

In diesem Falle hat man für die Maxima der Stromestärken  $C_m$  und  $C'_m$ :

$$C_m = \frac{A\sqrt{s}}{2\sqrt{\lambda L}} \text{ und } C'_m = \frac{A'\sqrt{s'}}{2\sqrt{\lambda' L}}$$

oder:

$$C_m = \frac{Az}{2L} \text{ und } C'_m = \frac{A'z'}{2L},$$

woraus man die für gleiche Effecte erforderlichen Totaloberflächen, so wie die Anzahl der Elemente finden kann, worin sie zerschnitten werden müssen, um dem Maximum des Effects zu entsprechen. Es verhält sich hiernach immer *die Anzahl der Plattenpaare umgekehrt wie die elektromotorischen Kräfte*, und es folgt daraus ferner, *dafs die Zinkconsumtion in der ganzen Kette oder im Allgemeinen die elektrolytischen Actionen sich wie die Anzahl der Platten oder ebenfalls umgekehrt wie die*

*einen Draht von constantem und etwas beträchtlichem Widerstande in die Batterie eingeschaltet denken.* — Ich habe nicht geglaubt, dafs nach einer so offenen Erklärung noch ein Mißverständnis möglich wäre. P.

*elektromotorischen Kräfte verhalten.* Es ist also, wie ich schon früher für die elektromagnetischen Maschinen nachgewiesen habe, so auch für die andern Effecte in öconomischer Beziehung theoretisch immer vortheilhafter Volta'sche Combinationen zu wählen, bei denen die Erreger in einem stärkeren elektromotorischen Gegensatze stehen.

### N a c h t r a g.

So eben mit der Correctur des obigen Aufsatzes beschäftigt, erhalte ich durch die Güte des Hrn. Poggen-dorff seinen in Bd. LV der Annalen befindlichen Aufsatz *»über die verbesserte Einrichtung des Voltameters u. s. w.«* Ich finde darin S. 290 angeführt, daß Herr Vorsselman de Heer und ich schon früher die Formel gegeben hätten, gemäß welcher der Strom einer Volta'schen Batterie von constanter Oberfläche der Platten das Maximum seiner chemischen Wirkung ausübt, wenn der Widerstand in der Zersetzungszelle gleich ist dem übrigen Widerstande in der Batterie. — In Bezug auf Hrn. Vorsselman de Heer lasse ich die Sache dahin gestellt, was aber mich betrifft, so habe ich diesen Satz nicht allein nie ausgesprochen <sup>1)</sup>, sondern, wie man  
aus

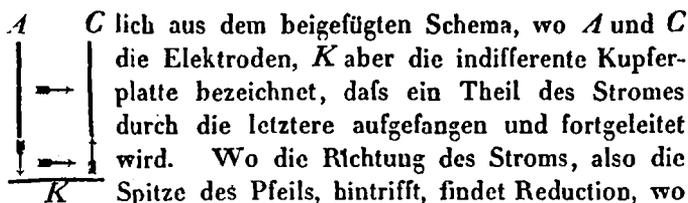
- 1) Es ist auch von mir nicht behauptet worden, daß der Hr. Verfasser diesen Satz ausgesprochen habe. Ich habe denselben nur genannt, als Einen, der die in Rede stehende Formel früher aufgestellt habe, und hätte dies füglich unterlassen können, wenn mir damals Ohm's weit ältere Ansprüche (dessen *„galvanische Kette,“* S. 188) gegenwärtig gewesen wären. Was die aus der Formel gezogene Folgerung betrifft, so ist sie lediglich die meine, die zu vertreten ich auch jetzt noch keinen Anstand nehme, da ich in dem Folgenden deutlich genug und fast auf jeder Seite gesagt habe, daß dergleichen Schlüsse nur unter der Voraussetzung gelten, *„die von jeder Zersetzungszelle bewirkte Schwächung des Stroms lasse sich, wenigstens annähernd, durch einen constanten Widerstand vorstellen“* (A. n. O. S. 291.). Für Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure, eine

aus dem Obigen ersehen haben wird, auch gezeigt, daß man ihn nicht aussprechen dürfe.

Der nämliche Aufsatz des Hrn. Pogendorff erinnert mich bei Gelegenheit des Vorschlages: die Elektroden, die zur Entwicklung getrennter Gase dienen, mit Drahtnetzen zu umgeben, an einige früher gemachte Erfahrungen, die ich erzählen will, obgleich sie hiermit nur in entfernterem Zusammenhange stehen.

Bei meinen ersten galvanoplastischen Versuchen bediente ich mich häufig kupferner Kästchen mit durchlöcherter Boden und Seitenwänden, um den Vorrath von  $\text{CuS}$  Krystallen in der Flüssigkeit aufzuhängen. Diese Kästchen, die nirgends mit der Kette in Verbindung standen, fanden sich gewöhnlich nach einiger Zeit stellenweise zerfressen und aufgelöst, stellenweise aber mit reducirtem Kupfer bedeckt. Ich konnte mir dieses Phänomen nicht gleich erklären, und liefs es in Vergessenheit gerathen. Als ich meine Versuche in größerem Maafstabe fortsetzte, liefs ich große Behälter aus Kupfer oder Bleiplatten anfertigen, um darin die Reductionen vorzunehmen. Auch hier fanden sich regelmäfsig nach mehreren Tagen Boden oder Seitenwände stellenweise zerfressen, stellenweise aber, und zwar in scharfer Begrenzung, mit reducirtem Kupfer bedeckt. Die gehörige Vorsicht war gebraucht worden, um die Auflösung von  $\text{CuS}$  recht neutral zu erhalten, so wie auch jede Berührung des Kastens mit den Elektroden zu vermeiden. Indessen ergab eine nähere Untersuchung, daß die oxydirten Stellen immer der Kathode, die reducirten aber immer der Anode zunächst lagen, und hiermit war auch die Erklärung des Phänomens gegeben. Es ergibt sich näm-

Combination, die der Hr. Verf. beim Worte „chemische Wirkung“ immer allein im Sinne zu haben scheint, würde freilich eine solche Voraussetzung sehr unrichtig seyn, aber für Platten von unamalgamirtem Zink in solcher Säure stellt sie sich mit großer Annäherung als richtig dar, wie ich diefs hinreichend gezeigt zu haben glaube. P.



lich aus dem beigefügten Schema, wo *A* und *C* die Elektroden, *K* aber die indifferente Kupferplatte bezeichnet, daß ein Theil des Stromes durch die letztere aufgefangen und fortgeleitet wird. Wo die Richtung des Stroms, also die Spitze des Pfeils, hintrifft, findet Reduction, wo der Strom sich aber von der Platte abwendet, Oxydation statt. Die Anwesenheit von Metallen oder andern Leitern in elektrolytischen Flüssigkeiten ist also keineswegs gleichgültig. Es kann sich an dieses Phänomen manche interessante Betrachtung knüpfen. Eine Kupferplatte z. B., die in einer Kupfervitriollösung als Zwischenplatte zwischen die Elektroden gebracht wird, repräsentirt gewissermaßen ein organisches Individuum; denn sie ist einem immerwährenden Wechsel der Substanz unterworfen und bleibt doch immer dieselbe. Kaum dürfte in der anorganischen Natur ein ähnliches Beispiel aufzuweisen seyn.

Ich will noch ein anderes Factum erzählen, das vielleicht ebenfalls hierher gehört, und dessen ich mich mit Vergnügen erinnere, weil es mir Veranlassung gab den Graphit in die Galvanoplastik einzuführen, um dadurch metallische Oberflächen zu ersetzen. Ich hatte eine mächtige Daniell'sche Batterie von mehr denn 400 Plattenpaaren construiren lassen. Um Raum zu sparen hatte ich mich, was ich freilich jetzt nicht mehr als zweckmäsig erkenne, sehr enger, viereckiger, kupferner Kasten bedient, in welchen sich noch engere Zellen befanden, die aus zwei porösen Thonplatten zusammengekittet waren. Beim Experimentiren mit dieser Batterie fand sich die Wirkung außerordentlich ungleich, und eine nähere Untersuchung ergab, daß mehrere dieser Thonplatten so hart gebrannt waren, daß der Strom dadurch einen sehr beträchtlichen Widerstand erfuhr. Es mußte daher eine Prüfung jedes einzelnen Kastens vorgenommen werden, und ich beauftragte meinen Gehülfen die brauchbaren

Thonkasten mit einem *G*, die unbrauchbaren aber mit einem *S* durch *Bleistift* zu bezeichnen. So hatte ich eine wirklich vortreffliche Elitenbatterie gebildet, mit welcher ich im Stande war zu arbeiten. Nach einiger Zeit fand es sich, daß bei einigen dieser Thonkasten das *G* sich vollständig mit Kupfer bedeckt hatte, was in der That ein recht glücklicher Zufall war, da es mich auf das erwähnte, practisch sehr wichtige Resultat, hinsichtlich des Graphits, geführt hat. Haben mir nun diese und ähnliche Phänomene, die Bedeutung der Zwischenplatten klar und manche andere Umstände, die bei elektrolytischen Zersetzungen vorkommen, erklärlich gemacht, so muß ich geneigt seyn, auch die vorgeschlagenen Drahtnetze als partielle Zwischenplatten zu betrachten, die, abgesehen von der Schwächung des Stromes, die durch sie herbeigeführt wird, auch noch andere Nachtheile veranlassen können. Es muß nämlich an den Wänden dieser Netze, der Kathode gegenüber, sich Oxygen, der Anode gegenüber aber Hydrogen, nach Umständen in größeren oder geringeren Quantitäten entwickeln. Hierdurch würden die Gase verunreinigt und die Messungen unsicher gemacht. Würde man sich aber zu solchen Drahtnetzen oxydirbarer Metalle bedienen, so würde eine baldige Zerstörung derselben stattfinden. In wiefern die Versuche des Hrn. Poggendorff diese Ansicht bestätigen oder widerlegen werden, wird derselbe uns gewiß nicht lange vorenthalten <sup>1)</sup>).

1) Um dieser Aufforderung zu willfahren, bemerke ich, daß es mir nicht in den Sinn gekommen ist, Platinnetze für saure, oder Eisennetze für alkalische Flüssigkeiten vorzuschlagen, weil diese allerdings den vom Hrn. Verf. hervorgehobenen zweifachen Nachtheil mit sich führen würden. Ich habe gemeine Messingnetze angewandt, die von schwacher Säure oder Kalilauge nur wenig angegriffen werden, und auch der Wirkung des Stroms, wenigstens wenn er keine zu große Stärke besitzt, längere Zeit widerstehen, ohne die bezeichneten Nachtheile darzubieten. Freilich werden sie mit der Zeit zerstört, und geben zu einem Kupferniederschlag an der negativen Polplatte Anlaß;

Erscheinen nun solche Drahtnetze für die Sicherheit der Messung mindestens gefährlich, so glaube ich dagegen sie würden, wenn man sie aus dünnem Platindrabte anfertigte, mehr leisten, wenn man sie vielmehr als Elektroden gebrauchte. Wahrscheinlich würde bei ihnen die Polarisation in viel geringerem Maasse auftreten als bei vollen Platten; so wenigstens sollte man nach Analogie der aus Drahtnetzen bestehenden Batterien schliessen. Diese sind, wenn ich nicht irre, auf Grove's Vorschlag, seit Kurzem in England eingeführt, und zeigen, wie ich mich selbst überzeugt habe, eine wirklich bewundernswürthe Constanz.

allein beide Uebelstände sind bei der Wohlfeilheit des Materials und der langsamen Auflösung desselben von keiner grossen Bedeutung. Ich habe übrigens zu voltametrischem Behufe nicht blofs Drahtnetze vorgeschlagen, sondern auch Haartuch und Leinwand, Stoffe, deren Anwendbarkeit in den geeigneten Flüssigkeiten der Hr. Verf. hoffentlich nicht in Zweifel ziehen wird, wiewohl er uns darüber sein Urtheil vorenhalten hat. Ich für meine Person glaube sogar, das leinene Gewebe in gewissen Fällen den Vorzug haben vor den porösen Thongefässen, obgleich diese, so wie sie in Berlin angefertigt werden, den englischen nichts nachgeben, und für die meisten Zwecke treffliche Dienste leisten. Ich glaube nämlich, auf ältere und neuere Erfahrung mich stützend, das, bei grosser Stärke des Stroms, selbst in den Poren dieser Gefässe eine Wasserersetzung eintreten und somit eine Verunreinigung der getrennten Gase stattfinden kann. Wie gering und für die gewöhnlichen Zwecke bedeutungslos diese Wasserersetzung auch immer seyn mag, so kann es doch Fälle geben, wo es wünschenswerth ist, sie ganz zu unterdrücken, und das, glaube ich, wird nicht vollkommner erreicht, als durch Anwendung leinener Gewebe von zweckmässiger Grösse der Maschen. — Schliesslich will ich noch bemerken, um etwaigen Reclamationen zuvorzukommen, das ich bei den Voltametern mit porösen Thoncyllindern nur die Form dieser Instrumente für mich in Anspruch nehme, nicht die Anwendung des Materials, welches als Scheidewände in durchschnittenen Glasgefässen schon vor mir von Hrn. Daniell benutzt worden ist. P.