
VI. *Ueber elektrische Ströme durch ungleichzeitiges Eintauchen homogener Metalle;*
von H. Schröder.

§. 1 Ich hatte im Laufe der verflossenen Jahre Gelegenheit mehrere Galvanometer unter meiner Aufsicht ausführen zu lassen, und dahin zu gelangen, denselben eine solche Einrichtung zu geben, dafs sie für sehr schwache hydroelektrische Ströme bei sehr grossem Leitungswiderstande eine Empfindlichkeit gewähren, die, wie ich glaube, bis dahin noch nicht erreicht worden ist. Der Besitz eines solchen Instrumentes veranlafste mich eine Untersuchungsreihe über die, durch ungleichzeitiges Eintauchen homogener Metalle entstehenden elektrischen Ströme anzustellen, deren erste Resultate ich im gegenwärtigen Aufsätze mittheilen will. Ich glaube jedoch über den Galvanometer, dessen ich mich bediente, einige Worte vorausschicken zu müssen.

§. 2. Ich kann mich kürzer fassen, wenn ich zum Voraus bemerke, dafs ich die von Fechner in Band XXXXV dieser Annalen angegebenen Vortheile langer Multiplicatoren in jeder Hinsicht vollkommen bestätigt gefunden habe, und verweise daher auf jenen belehrenden Aufsatz von Fechner. Ich fand es vortheilhaft, den Draht so dünn zu nehmen, dafs er eben noch Festigkeit genug hat, um bei dem Aufwinden gehörig angespannt werden zu können. Bei dem Galvanometer, dessen ich mich gewöhnlich bediente, wiegen 5 Fufs des angewendeten Kupferdrahts im unüberspannenen Zustande im Mittel aus mehreren Wägungen 0,52 Grm. Der Draht ist auf einen parallelepipedischen Rahmen von Holz aufgewunden, dessen Länge 3 Zoll 7 Linien, dessen Breite

1 Zoll 4,5 Linien Pariser Maafs beträgt. Zwei prismatische hölzerne Stäbchen von 1,5 Par. Lin. Breite halten die Windungen in der Mitte des Rahmens auseinander, um die untere Nadel des astatischen Systems durchzulassen. Nach Abrechnung des mittleren Zwischenraums von 1,5 Linien zwischen den Windungen, bleibt für die Breite der Windungen selbst 1 Zoll 3 Lin. Auf diese Breite gehen 104 Windungen des überspannenen Drahtes; ich konnte bei den genannten Dimensionen die Anzahl der Windungen noch bis 4500 mit Vortheil vermehren, so dafs der Draht in 44 Lagen aufgewunden ist. Jede einzelne Lage wurde stark mit Schellack gefirnist, und getrocknet, ehe eine neue aufgewunden wurde, so dafs das Ganze gleichsam einen festen Körper darstellt. Die Prüfung, ob eine Vermehrung der Windungen noch merklich vortheilhaft war, nahm ich mit einem Platindrahte und Kupferdrahte in destillirtem Wasser vor.

§. 3. Die Länge der Doppelnadeln beträgt 2 Zoll 7 Lin., so dafs sie, senkrecht auf die Windungen gestellt, mit ihren Polen über dieselben hinausragen. Daher ist das Instrument zur Messung von Oscillationen, nach Fechner's Methode, nicht geeignet, wenn nicht kürzere Nadeln genommen werden. Die Messung von Oscillationen ist übrigens bei den durch ungleichzeitiges Eintauchen entstehenden Strömen ohnehin nicht anwendbar, weil dieselben von zu kurzer Dauer sind. Ich habe jedoch seitdem zur Messung von Oscillationen ein übrigens ganz ähnliches Instrument construirt, bei welchem der Rahmen die doppelte Breite hat, und die Anzahl der Windungen bis auf 10000 steigt.

§. 4. Ein Umstand hat mich bei der Construction des ersten Instrumentes dieser Art nicht wenig aufgehalten: Ungeachtet ich mich nämlich durch mehrfache Prüfung überzeugt hatte, dafs alle Theile des Instrumentes und seines Stativs eisenfrei seyen, konnte ich doch die Nadel nie zur Einstellung bringen. Stand die Nadel rechts vom Nullpunkt, und ich schob diesen durch sanfte

Drehung des Rahmens nach, so wich die Nadel mit allmählicher Beschleunigung bis auf 10° bis 15° links aus, und umgekehrt, schob ich nun den Nullpunkt wieder zurück, so wich sie allmählig eben so weit rechts aus, und konnte überhaupt im Stande der Ruhe nur in einer vom Parallelismus um 5° bis 8° abweichenden Lage erhalten werden. Eine anziehende Kraft der Drahtwindungen auf die Nadel war nicht zu verkennen; sie zeigte sich bei allen Kupfersorten, die ich anwenden konnte. Gleichzeitig gab eine chemische Untersuchung des Kupferdrahts auf Eisen keine, oder doch nur eine zweideutige Spur davon zu erkennen, daß ich unmöglich einen Eisengehalt für die Ursache dieser Anziehung halten konnte ¹⁾. Ich bin vielmehr zu dem Schlusse genöthigt, *daß das Kupfer selbst schwach magnetisch ist*. Ich kann mir nicht anders erklären, weshalb die erwähnte, bei der Construction empfindlicher Galvanometer ganz unvermeidliche Schwierigkeit nicht von allen denen bemerkt wurde, die sich damit beschäftigt haben, als indem ich annehme, daß man bis dahin in der Regel auf Kosten der Empfindlichkeit den mittleren Zwischenpunkt zwischen den beiderseitigen Windungen viel weiter, und so weit zugelassen hat, daß die anziehende Kraft des Drahtes nicht mehr hinreicht, die etwas entfernte Nadel in Bewegung zu setzen. Diefs ist in der That der Fall bei allen Galvanometern, die mir bisher zu Gesicht gekommen sind. Auch macht ein so enger Zwischenraum, als ich ihn gewählt habe, allerdings nöthig, daß durch Correctionsschrauben dem Rahmen und dem Aufhängepunkt der Nadeln zwei auf einander senkrechte Bewegungen gegeben werden können, damit man sowohl den Aufhängepunkt der Nadeln als den Mittelpunkt des Rahmens genau in die verticale Drehungsaxe der Basis, darauf der Rahmen steht, bringen könne; indem durch eine ungenaue Aufstellung, wegen des allzu leichten seitlichen Anliegens des Verbindungs-

1) Ganz dieselbe Erfahrung ist hier vor längerer Zeit von Hrn. Dr. Riefs gemacht.

drahtes beider Nadeln an die Windungen, das Instrument alle Brauchbarkeit verlieren würde. Obgleich seit-her Lenz (Bd. XXXXVII S. 585 dies. Annal.) auf diesen, von dem Magnetismus des Kupferdrahtes herrührenden, störenden Umstand aufmerksam gemacht hat, so habe ich es doch nicht für überflüssig gehalten, meine eigene Erfahrung in dieser Beziehung mitzutheilen, um so mehr als Lenz sich des Silberdrahtes bedient, um diesem Hindernifs auszuweichen, wodurch die Instrumente natürlich sehr vertheuert werden; während ich gefunden habe, daß sich diese Anziehung des Kupferdrahts durch eine leichte *Compensation* unschädlich machen läßt. Ich erreiche diese Compensation durch ein Paar, etwa $1\frac{1}{2}$ Lin. lange, dünne Eisencylinder, die ich in die, die Windungen auseinanderhaltenden, mittleren Stäbe des Rahmens horizontal einfüge, und so lange verkleinere oder verschiebe, bis sie eben ausreichen, die Nadel in der den Windungen parallelen Stellung festzuhalten; ich befestige sie dann durch etwas Wachs.

§. 5. Bei Anwendung einer solchen Compensation läßt sich diesen Instrumenten eine wirklich erstaunenswerthe Empfindlichkeit geben. Um nur ein Paar Proben beizubringen, will ich erwähnen, daß das oben näher beschriebene Instrument, ungeachtet der Länge und des kleinen Querschnitts des Drahts, selbst für *thermo-elektrische* Ströme noch *empfindlich* zu nennen ist. In gewöhnlicher Zimmerwärme erhalte ich an demselben durch ein einfaches Wismuth-Antimon-Element einen Ausschlag von 22° und eine stehende Ablenkung von 15° , wenn ich die Löthstelle nur mit dem Finger erwärme. Zwei dünne Drähte eines und desselben Metalls sind, selbst bei der sorgfältigsten Reinigung mit Smirgelpapier, nur selten so homogen zu erhalten, daß sie, in *destillirtes Wasser gleichzeitig* eingetaucht, *einen* Strom geben. Es gelingt mir dieß überhaupt in der Regel nur bei Platin, Gold, Silber und Kupfer, und

selbst bei diesen weicht die Nadel doch häufig anfangs um $\frac{1}{4}^{\circ}$ bis $\frac{1}{2}^{\circ}$ aus; stellt sich aber dann bald völlig ein. Zwei Poldrähte von gleichem Metalle darf ich selbst mit scheinbar ganz *trocknen* Fingern nicht zugleich anfassen, ohne einen schwachen Strom zu erhalten. Ich mußte daher bei allen später zu beschreibenden Versuchen, wenigstens Einen der Poldrähte durch Kork stecken und beim Kork anfassen.

Ich glaubte, die nähere Beschreibung des Instrumentes deshalb nicht unterlassen zu dürfen, weil man vielleicht mehrfach vergeblich versuchen würde, die nachfolgend zu beschreibenden Beobachtungen zu wiederholen und zu controliren, falls man sich eines weniger empfindlichen Galvanometers bedienen sollte.

§. 6. Da die Beobachtungen, welche bis dahin über die Ströme durch ungleichzeitiges Eintauchen homogener Metalle bekannt geworden waren, gar keinen Zusammenhang erkennen ließen, und sogar die von den ausgezeichnetsten Experimentatoren angegebenen Thatsachen theilweise in directem Widerspruche unter einander zu stehen scheinen, so war ich im Voraus überzeugt, daß die Ursachen dieser Ströme zusammengesetzt und theilweise von nicht berücksichtigten Umständen seyn müßten. Um daher nicht selbst sogleich in ein Labyrinth zu gerathen, nahm ich mir vor, den einfachsten Fall auszuwählen, und vorerst nur diejenigen Ströme zu untersuchen, welche durch ungleichzeitiges Eintauchen der Metalle *in destillirtes Wasser* entstehen.

§. 7. Die Methode der zunächst zu beschreibenden Versuche war im Allgemeinen folgende: Ich füllte ein cylindrisches Glasgefäß mit destillirtem Wasser, und verschaffte mir zwei Drähte, vom nämlichen Metalle und vom gleichen Stück abgeschnitten, deren Eines Ende ich mit den beweglichen Quecksilbergefäßen des Galvanometers, durch dünnen, biegsamen Kupferdraht in Verbindung brachte; das andere Ende, welches in destillirtes Was-

ser eingetaucht wurde, reinigte ich vor jedem Versuche sorgfältig und mehrfach mit trockenem Smirgelpapier, um jedesmal eine neugeschliffene metallische Oberfläche zu erhalten. Jede andere Reinigungsmethode, bei welcher die Oberfläche der Drähte nicht ganz neu gefeilt oder geschliffen wird, und zugleich trocken bleibt, hat sich als völlig ungenügend erwiesen. Die Drähte, die in der Regel $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ Linie dick waren, tauchten ungefähr einen Zoll tief ein, und standen in der Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Zoll bis einen Zoll weit auseinander. Ich nahm nur diejenigen Versuche als gültig oder gelungen an, bei welchen kurze Zeit nach dem Eintauchen des zweiten Drahtes die Nadel zur Einstellung in die Ruhelage kam; weil ein bleibender Strom in der Regel anzeigt, daß die Drähte nicht völlig homogen waren. Wo dies aus besonderen Ursachen nicht zu erreichen war, werde ich es übrigens bemerken. Jeder Versuch wurde so oft wiederholt, daß über das Constante der Erscheinung kein Zweifel übrig bleiben konnte, und zufällige Störungen jedenfalls als solche erkannt wurden. Die angegebenen Grade können natürlich nicht als Maafs des Stromes betrachtet werden, sondern nur über das Mehr oder Weniger der relativen Kraft, mit der die Nadel abgelenkt wurde, Aufschluß geben. Ungeachtet der größten Sorgfalt war es mir doch nur selten möglich, bei Wiederholungen desselben Versuches völlig genau gleich starke Ströme zu erhalten; ein Umstand, der jedoch bei der erwähnten Empfindlichkeit des Instrumentes dem Werthe der Versuche keinen Eintrag thun kann.

§. 8. Der Kürze des Ausdrucks wegen werde ich fortan den früher eingetauchten Draht mit Draht *a*, den später eingetauchten mit Draht *b* bezeichnen. Wenn ich sage, Draht *a* verhält sich *negativ*, so heisst dies: die Nadel wird so abgelenkt wie wenn an der Stelle von Draht *a* ein *Kupferdraht* an der Stelle von Draht *b* sich ein *Zinkdraht* befände, und umgekehrt.

Das destillirte Wasser wurde auf seine Reinheit dadurch geprüft, dafs es 1) auf Reagenzpapier ohne Wirkung war; 2) durch kleesaures Ammoniak, so wie durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt wurde; 3) blank geschabtes metallisches Blei unter Bildung eines Wölkchens von Bleioxydhydrat auflöste; 4) in einer Menge von einigen Grammen in einem Platintiegel verdunstet, keinen Rückstand hinterliefs.

Versuche durch gleichzeitiges Eintauchen in destillirtes Wasser.

§. 9. *Erster Versuch. Homogene Platindrähte.* Platindraht *a* ist in destillirtes Wasser von der Temperatur der Zimmerwärme eingetaucht. Platindraht *b*, durch einen dünnen Kupferdraht bleibend mit dem Galvanometer verbunden, wird frisch durch Smirgelpapier gereinigt, und dann ebenfalls eingesenkt; der Abstand beider Drähte im Wasser ist $\frac{1}{2}$ Zoll: so ist Draht *a* negativ, und es entsteht ein Strom von 21° , d. h. die Nadel weicht bis auf 21° aus. Die Stärke des Stromes hängt hauptsächlich von der Behendigkeit ab, mit welcher das Einsenken des zweiten Drahtes ausgeführt wird. Nur wenn man hiebei stets genau den gleichen Tact befolgt, erhält man bei wiederholten Versuchen *gleich starke* Ströme; die *Richtung* des Stroms bleibt bei jeder Geschwindigkeit des Einsenkens dieselbe. Nach verschiedenen Versuchen, das Einsenken durch mechanische Vorrichtungen zu besorgen, kam ich doch immer wieder darauf zurück, es mit freier Hand zu thun. Nach einiger Uebung konnte ich dabei bei weitem die beste Uebereinstimmung erhalten. — Bei dem erwähnten Versuche stellt sich die Nadel vollkommen ein, sobald ihre Schwingungen beendigt sind. Das Resultat des Versuchs bleibt dasselbe bei allen Temperaturen des Wassers von 0° bis 100° , nur ist der Strom bei höherer Temperatur des Wassers ohne Vergleich stärker. — Ich liefs Draht *a*

gegen 24 Stunden mit dem Wasser in Berührung; wurde dann Draht *b* wie vorher frisch gesmiret und eingesenkt, so war der Strom gleich groß, als wenn Draht *a* nur einige Secunden vorher eingetaucht wurde, vorausgesetzt, daß das Wasser dieselbe Temperatur und Sättigung mit Luft hatte, wie beim vorigen Versuch. — Wenn der Versuch vollkommen gelingt, so daß sich die Nadel unmittelbar nachher einstellt, so ist stets auch die *Benetzung* der Drähte durch das Wasser vollkommen. Ein kleiner Tropfen Wasser breitet sich auf dem benetzten Theile beim Umkehren des ausgehobenen Drahts in der dünnsten Schicht vollkommen gleichförmig aus. Ist dies nicht der Fall, so kommt die Nadel erst nach längerer Zeit zur Einstellung. — Der bei diesem Versuche entstehende Strom kann nicht verursacht seyn von einer chemischen Action des destillirten Wassers auf das Platin, weil eine solche bekanntlich nicht stattfindet; auch hat man überhaupt keinen Grund, an eine solche als die Ursache des Stroms zu denken; nachdem durch Fechner, Lenz und durch Poggendorff's Beobachtungen die Volta'sche Contacttheorie und das Ohm'sche Gesetz vollkommen erwiesen sind. Obwohl die folgenden Versuche als eben so viele Beweise gegen die chemische Theorie würden gelten können, so werde ich dieselben doch in diesem Sinn nicht mehr discutiren, da ich es für die Wissenschaft für überflüssig halte. — Der in Versuch (1) entstehende Strom kann auch nicht herrühren von der Berührung des Metalls mit der Flüssigkeit, was z. B. Pfaff anzunehmen geneigt seyn würde; weil hier zwei vollkommen homogene Metalle mit der nämlichen Flüssigkeit unter ganz identischen Umständen in Berührung kommen.

Dieser Strom kann jedoch auch nicht abhängen von dem Act der Benetzung, was, nach Becquerel, auf einen von der Capillaritätswirkung herrührenden Strom hinauskommen würde. Ich habe vielleicht ein andermal Ge-
le-

legenheit zu zeigen, daß ein solcher Strom gar nicht existirt; hier will ich als Grund gegen diese Annahme nur anführen, daß die Ursache des Stroms auch *nach* der Benetzung *bleibend* ist, und *fortwirkt*, wie sich aus nachfolgenden Versuchen von selbst ergeben wird. Der Strom rührt vielmehr in diesem Falle nur von dem *Zustande* der Oberfläche des Platins her, welcher mit der Benetzung zugleich entstanden ist.

Der Versuch lehrt uns, *daß mit der Benetzung der Oberfläche des Platins zugleich eine solche Veränderung dieser Oberfläche entsteht, daß das Platin seine Stellung in der galvanischen Spannungsreihe ändert*. Da der früher eingetauchte Draht *negativ* gegen den später eingetauchten ist, so könnte man folgern, daß das Platin durch das destillirte Wasser eine *negativ* veränderte Oberfläche erhält. Das Urtheil ist in *diesem* Falle richtig, obgleich es in sehr vielen Fällen falsch seyn würde. Schon Fechner hat nämlich darauf aufmerksam gemacht, daß das früher eingetauchte Metall gegen das später eingetauchte *negativ* seyn, und dennoch von der Flüssigkeit *positiv* verändert seyn kann, weil die positive Veränderung im ersten Augenblicke stärker ist, als nach einigen Momenten der andauernden Wirkung der Flüssigkeit auf das Metall. Ich werde zeigen, daß diese Fälle nur dann eintreten, wenn eine Flüssigkeit eine *chemische* Wirkung auf ein Metall hat, und daß sie dann sogar in der Regel eintreten. In Betreff des vorliegenden Versuches werde ich beweisen, daß das Platin *wirklich* durch destillirtes Wasser *negativ* verändert wird. — Damit alle Umstände dieser Versuchsweise genau beurtheilt werden können, muß ich jedoch einen anderen Versuch vorausschicken, welcher uns beweist, daß mit der Benetzung des Platins durch destillirtes Wasser ein beträchtlicher Uebergangswiderstand erzeugt wird.

§. 10. *Zweiter Versuch*. Die Vorrichtungen in der Hauptsache wie in Versuch (I).

1. *Fall.* Beide Platindrähte werden einen Zoll tief eingesenkt; Draht *b*, frisch gereinigt, später, so ist *b* positiv gegen *a*, ganz wie in Versuch (1). Die Nadel giebt folgende erste Schwingungen hin und her für *b* in drei wiederholten Versuchen: $+16^{\circ},8 - 7^{\circ},2$; $+16^{\circ},5 - 6^{\circ},9$; $+16^{\circ} - 6^{\circ},5$.

2. *Fall.* Draht *a* ist nur 4 Linien tief eingesenkt; Draht *b* wird später, frisch gereinigt, einen Zoll tief eingesenkt, der Abstand beider Drähte ist derselbe wie vorher: Draht *b* ist positiv, und die Nadel giebt in drei Versuchen folgende erste Schwingungen: $+6^{\circ},7 - 3^{\circ},4$; $+6^{\circ},9 - 3^{\circ},9$; $+6^{\circ},4 - 3^{\circ},7$.

3. *Fall.* Draht *a* ist nur 4 Linien tief eingesenkt; nun auch Draht *b* frisch gereinigt nur 4 Linien tief eingesenkt; *b* ist positiv; die Nadel giebt folgende Schwingungen in drei Versuchen: $+5^{\circ},6 - 3^{\circ}$; $+5^{\circ},5 - 3^{\circ},1$; $+5^{\circ},5 - 3^{\circ}$.

4. *Fall.* Nun ist *a* einen Zoll tief eingesenkt; *b*, frisch gereinigt, wird nur 4 Linien tief eingesenkt; *b* ist positiv; Schwingungen der Nadel in drei Versuchen: $+10^{\circ},9 - 5^{\circ}$; $+10^{\circ},9 - 5^{\circ}$; $+10^{\circ},7 - 4^{\circ},9$.

5. *Fall.* Zur Controle, ob alle Umstände unverändert geblieben seyn, ist jetzt wieder *a* einen Zoll tief eingesenkt; der Strom muß derselbe seyn, wie im ersten Falle; *b* ist positiv; Schwingung der Nadel: $+16^{\circ},9 - 7^{\circ},5$; also genau der frühere Strom. Es versteht sich, daß jedesmal die Ruhe der Nadel wieder abgewartet wurde, um von der Homogenität der Drähte durch unmittelbare Einstellung der Nadel überzeugt zu seyn, und daß Draht *a*, wenn er zum Theil ausgehoben oder tiefer eingesenkt werden sollte, jedesmal vorher ebenfalls frisch gereinigt wurde.

Diese Versuche, die ich öfter mit dem gleichen Resultate wiederholt habe, enthalten einen ganz directen und zugleich den einfachsten Beweis von dem Daseyn des Uebergangswiderstandes, der bisher geliefert worden

ist. Wenn im zweiten Falle der früher eingetauchte Draht statt einen Zoll tief, nur 4 Linien tief eingesenkt ist, so ist die Schwächung des Stroms von 16° auf 6° . Wird hingegen im 4. Falle der *später* eingetauchte Draht, statt einen Zoll tief, nur 4 Linien tief eingetaucht, so findet nur eine Schwächung des Stroms von 16° auf beinahe 11° statt. Werden endlich im dritten Fall *beide* Drähte nur 4 Linien tief eingetaucht, so ist der Strom nur um Einen Grad schwächer, als wenn bloß Draht *a* auf 4 Linien Tiefe, Draht *b* aber einen Zoll tief eingesenkt wird. Diese Thatsachen zeigen, daß der Widerstand des Uebergangs erst dann bedeutend wird, wenn die Wirkung des destillirten Wassers auf das Platin bereits ihr Maximum erreicht hat. Da die Benetzung höchst rasch eintritt, und, mit ihr, die elektromotorische Veränderung der Platinoberfläche, so kann man den später eingetauchten Draht schon nicht für völlig unverändert halten, während der ganzen Zeit, während welcher die Nadel Impulse erhält, deren Summe die Größe ihrer Ausweichung hervorrufen, und deshalb ist es sehr erlaubt, anzuerkennen, ja es ist höchst wahrscheinlich, daß ein Widerstand des Uebergangs, obgleich ein solcher am später eingetauchten Draht noch merkbar werden kann, dennoch zwischen dem *unveränderten* Drahte und der Flüssigkeit gar nicht eintreten würde; daß vielmehr der Uebergangswiderstand nur allein mit der Veränderung eintritt, welche das Metall in der Flüssigkeit erleidet. Der Widerstand des Uebergangs ist viel bedeutender als der einer beträchtlich langen, schlecht leitenden Flüssigkeitsschicht, und es ist daher nichts natürlicher, als anzuerkennen, daß das Platin im reinen destillirten Wasser einen Ueberzug erhält, der wie ein schlecht leitender Firnifs wirkt, und zugleich in der galvanischen Spannungsreihe beträchtlich negativer ist als das Platin selbst; dieser Ueberzug ist in wenig Augenblicken vollkommen hergestellt, dringt nur auf unbestimmt kleine Tiefe, die

wir Molecular-Tiefe nennen wollen, ein, und schützt das Metall vor der weiteren Einwirkung der Flüssigkeit. Die Erzeugung desselben ist eine unmittelbare Folge der Benetzung.

Wer die Gültigkeit der Ohm'schen Gesetze anerkennt, wird keine Schwierigkeit haben, aus den mitgetheilten Messungen die angeführten Folgerungen selbst zu ziehen; es ist aber nicht meine Absicht, das Ohm'sche Gesetz erst zu rechtfertigen, weil ich dasselbe, wie schon bemerkt, für hinreichend erwiesen halte. Zu welchen Hypothesen die chemische Theorie ihre Zuflucht nehmen mußte, um den Erfolg der angeführten Beobachtungen zu erklären, ist mir unbekannt.

§. 11. *Dritter Versuch.* Ich will nun die Versuche anführen, welche den Beweis enthalten, daß das Platin im Wasser wirklich *negativ* verändert wird. Fehner hat das Verdienst, die Methode dieser Versuchsart angegeben zu haben. Zu diesem Ende nehme ich zwei cylindrische Glasgefäße *A* und *B* mit destillirtem Wasser gefüllt, welche durch einen Platindrahtbogen verbunden sind, dessen beide Enden, um einen großen Leitungswiderstand zu erzeugen, nur 4 Linien tief eintauchen. In Gefäß *A* wird ein Platin-Poldraht, in Gefäß *B* ein Eisen-Poldraht eingesenkt. Werden beide Poldrähte zugleich eingesenkt, so wird die unveränderte Platinfläche verglichen mit der unveränderten, streng genommen im ersten Moment der Veränderung begriffenen Eisenfläche; wird aber der Platin-Poldraht zuerst eingesenkt, so wird nun die *veränderte* Platinfläche verglichen, wiederum mit der unveränderten Eisenfläche. Ist der Strom am zweiten Falle größer, als im ersten, so ist dadurch völlig erwiesen, daß das veränderte Platin elektronegativer ist, als das unveränderte; um so mehr, wenn, wie zu erweisen ist, der Leitungswiderstand im zweiten Fall ebenfalls größer ist.

1. *Fall.* Der Platin-Poldraht ein und einen halben

Zoll tief eingesenkt; wird nun auch der Eisen-Poldraht eben so tief eingesenkt, so ist Eisen positiv, und die Nadel weicht in zwei wiederholten Versuchen aus um $+18^{\circ},1$ und $+18^{\circ},2$.

2. *Fall.* Nun wird der Platin-Poldraht nur halb so tief eingetaucht; der Eisen-Poldraht später, und wieder $1\frac{1}{2}$ Zoll tief. Der Strom ist jetzt für Eisen $+14^{\circ},6$. — Der Widerstand des Uebergangs am Platin-Poldraht hat daher noch einigen Einfluss, aber einen verhältnißmäßig doch nur geringen.

3. *Fall.* Werden nun beide Poldrähte zugleich eingesenkt, so ist der Strom für Eisen in drei Versuchen: $+11^{\circ},9$; $+11^{\circ},8$ und $+11^{\circ},7$, also statt 18° im ersten nur 12° im dritten Fall; obgleich der Leitungswiderstand, wie aus Versuch (II) hervorgeht, im dritten Fall beträchtlich geringer ist. — Hierdurch ist also erwiesen, daß Platin im destillirten Wasser beträchtlich *negativ* verändert wird. Um mich von der Gleichheit aller Umstände zu überzeugen, mußte ich nun die Poldrähte verwechseln; den Eisen-Poldraht in Gefäß *A*, den Platin-Poldraht in Gefäß *B* eintauchen, und dieselbe Versuchsreihe wiederholen. Die Resultate waren in der *Art* der Stromdifferenzen vollkommen dieselben; ich konnte aber nie erreichen, bei Wiederholung dieses Versuchs auch nur genähert die gleichen Stromgrößen zu erhalten. Ich fand endlich nach langer vergeblicher Bemühung den *Grund* dieser Unregelmäßigkeit, der mich zugleich überzeugte, daß sie bei Anwendung von Eisen nicht zu vermeiden ist. Der Eisendraht muß nämlich vor jedem wiederholten Einsenken mit einem Tuch getrocknet und dann mit Smirgelpapier frisch gefeilt werden; es ist aber nicht erlaubt, ihn *nach* dem Feilen wieder mit Papier, Tuch oder sonst etwas abzuwischen, weil dadurch seine Oberfläche unfehlbar verändert wird; man kann dies an der Unregelmäßigkeit der Ströme, die man erhält, falls man es thut, und noch leichter daran bemerken, daß die *Be-*

netzung nicht mehr vollkommen stattfindet. Der an dem ausgehobenen Drahte hängen bleibende Wassertropfen breitet sich *nicht* auf dem eingetauchten Theile gleichförmig aus; eine Bemerkung von großem Interesse, die schon Degen vor mehreren Jahren gemacht hat. Es muß also der mit trockenem Smirgelpapier abgeriebene Draht unmittelbar eingetaucht werden, und dabei ist nicht zu vermeiden, daß sich beim Eintauchen einige Pünktchen feinen Eisenstaubes, die an der Oberfläche hängen, ablösen; diese schwimmen anfangs auf dem Wasser, und werden nach und nach als Oxydhydrat von demselben aufgelöst. Man operirt nach wenigen Minuten nicht mehr mit vollkommen reinem destillirten Wasser im Gefäße, in welches der Eisendraht eingetaucht wird. Da dieses eisenhaltige Wasser besser leitet als das reine, so wäre dieß nur ein Grund mehr, daß der Strom im dritten Falle größer ausfallen mußte, als im ersten; auch ist ein Wachsen des Stroms bei Wiederholung der gleichen Versuche sehr deutlich bemerkbar. Dennoch fällt der Strom im dritten Fall viel kleiner aus; es sind daher die aus den angeführten Versuchen gezogenen Schlüsse nur um so mehr gerechtfertigt.

§. 12. *Vierter Versuch.* Unmittelbar nach den vorher angegebenen Versuchen und ohne Zeitverlust machte ich noch folgenden Versuch mit den nämlichen Drähten und Gefäßen.

1. *Fall.* Der Eisen-Poldraht wird zuerst eingetaucht, der Platin-Poldraht nachher. Nun ist der Strom für Eisen in drei wiederholten Versuchen: $+10^{\circ},3$; $+10^{\circ},5$ und $+10^{\circ},4$.

Im 3. Fall wurde *unverändertes* Eisen mit unverändertem Platin, im 4. Fall *verändertes* Eisen unter ganz gleichen Umständen wiederum mit unverändertem Platin verglichen. Da nun der Strom im 3. Fall $11^{\circ},8$, im 4. aber nur $10^{\circ},4$ ist, so sehen wir, daß das benetzte Eisen *negativer* ist, als das unbenetzte; oder daß auch das

Eisen im destillirten Wasser negativ wird. Zwar ließe sich bei diesem Schlusse einwenden, daß auch der Uebergangswiderstand am Eisen im 4. Fall vergrößert worden sey; ich habe mich jedoch durch ungleich tiefes Eintauchen des Eisendrahtes überzeugt, daß dieser Uebergangswiderstand jedenfalls gegen den der beiden Platindrähte verschwindend war. — Die gleichen Versuche habe ich mit demselben Resultate, nur mit constanterem Erfolge bei Wiederholungen, auch mit Platin und Kupfer angestellt. *Auch Kupfer wird im Wasser negativ verändert.*

§. 13. *Fünfter Versuch.* Ich will noch einen entsprechenden, mit Kupfer und Eisen angestellten Versuch anführen. Zwei Glasgefäße, *A* und *B*, mit destillirtem Wasser durch einen Platindrahtbogen verbunden, dessen Enden $\frac{1}{2}$ Zoll tief eintauchen. In *A* ein Kupfer-Poldraht, in *B* ein Eisen-Poldraht.

1. *Fall.* Wird Kupfer zuerst $1\frac{1}{2}$ Zoll tief eingesenkt, dann Eisen, so ist der Strom für Eisen im Mittel aus drei Versuchen $+13^{\circ},1$.

2. *Fall.* Wird Kupfer zuerst, aber nur halb so tief eingetaucht, dann Eisen, so ist der Strom für Eisen im Mittel aus drei Versuchen $+10^{\circ},5$; der Uebergangswiderstand am Kupfer ist also noch merklich.

3. *Fall.* Kupfer und Eisen werden gleichzeitig eingetaucht; der Strom ist für Eisen im Mittel aus drei übereinstimmenden Versuchen $+9^{\circ},9$. — Also wird Kupfer im Wasser negativ verändert.

4. *Fall.* Eisen ist zuerst eingetaucht, dann Kupfer. Der Strom ist für Eisen im Mittel aus drei Versuchen $+7^{\circ},9$. Es macht keinen merklichen Unterschied, wenn Eisen weniger tief eingetaucht ist; der Uebergangswiderstand am Eisen ist daher nicht beträchtlich, also wird auch Eisen im Wasser negativ verändert.

§. 14. Diese und ähnliche Versuche, in denen abwechselnd der früher eingetauchte Draht von den beiden Poldrähten, oder auch einer der Verbindungsdrähte

der beiden Gefäße *A* und *B*, die aus verschiedenen Metallen genommen werden können, mehr oder weniger tief eingetaucht wird, während die stromerzeugende Ursache dieselbe bleibt, zeigen zugleich direct, daß der Uebergangswiderstand am Platindrahte bei weitem am beträchtlichsten, am Kupferdraht noch beträchtlich, aber viel geringer, am Eisendraht gegen die vorigen sehr gering ist. Da dieß jedoch eine bereits bekannte, noch neuerlichst durch Poggendorff's schätzenswerthe Abhandlung festgestellte Thatsache ist, wenn sich dessen Versuche auch nicht auf destillirtes Wasser bezogen haben, so verweile ich nicht länger dabei. Die angegebene Methode, sich von dem Daseyn und der relativen GröÙe des Uebergangswiderstandes an verschiedenen Metallen zu überzeugen, scheint mir jedoch die einfachste und directeste von allen; sie ist natürlich auch für manche andere Flüssigkeiten, die keinen heftigen chemischen Angriff auf die betreffenden Metalle ausüben, mit demselben Erfolge anwendbar.

§. 15. Den Versuch I §. 9, um jeden Zweifel über die richtige Auffassung desselben zu entfernen, habe ich auf die mannigfaltigste Art, ich darf wohl sagen tausendfach, angestellt. Ich habe mich überzeugt, daß derselbe für Platin den gleichen Erfolg giebt, ob Draht *a* heißer oder kälter als Draht *b* war, ob Draht *b* an der Weingeistflamme ausgeglüht oder längere Zeit an der reinen Luft gelegen war, stets war Draht *b* positiv, und nur die Stärke des Stroms war nicht constant. Ich habe mich überzeugt, daß Draht *b*, in sehr verschiedene Gasarten eingetaucht und dann plötzlich eingesenkt, stets in gleichem Grade positiv gegen *a* war; wodurch ich den Beweis erhielt, daß der Erfolg nicht von der vorhergehenden Berührung der *atmosphärischen Luft* mit dem Platin abhängig sey, sondern daß er in der That der Wirkung des *Wassers* auf das Platin zugeschrieben werden müsse. Wenn Draht *b* in Chlor, Wasserstoff

oder salpetrigsaures Gas eingetaucht wurde, war der Erfolg jedoch verändert, weil diese Gase auf das Platin wirken, worauf ich bei anderer Gelegenheit zurückkommen werde.

§. 16. Läßt man einen genetzten Platindraht an der Luft trocken werden, oder trocknet man ihn mit Papier, Leinen oder Tuch, so verhält er sich wie ein gereinigter Draht, der längere Zeit an der Luft gelegen hat, d. h. er stimmt mehr oder weniger überein mit einem frisch gereinigten, ohne sich jedoch mit einem solchen ganz homogen zu zeigen. Ich habe hierbei jedoch nur zufällige, nicht constante Differenzen wahrnehmen können. Hieraus muß ich schließen, daß die Veränderung, welche die Oberfläche des Platins im destillirten Wasser erleidet, an der Luft nach und nach von selbst wieder verschwindet, oder durch Abwischen und Abtrocknen wieder aufgehoben werden kann.

§. 17. *Sechster Versuch.* Zwei homogene Platindrähte sind, wie in Versuch II, mit den Polnäpfen des Galvanometers durch dünnen Kupferdraht verbunden und in destillirtes Wasser eingetaucht. Hebe ich nun den einen Draht im benetzten Zustande an die Luft, und senke ihn wieder ein, so ist derselbe ebenfalls *positiv* gegen den früher eingetauchten. Der Strom ist 1° bis 5°, je nachdem ich den ausgehobenen unmittelbar nach dem Ausheben wieder einsenke, oder kürzere oder längere Zeit an der Luft halte. Dieser Versuch kann mit dem gleichen Erfolge wiederholt werden, so oft man will. — Der Strom hängt hier nicht von einem theilweisen Trockenwerden des ausgehobenen Drahtes ab; sobald ein solches eintritt, wird der Draht von dem an ihm hängen bleibenden Tropfen nicht mehr gleichförmig bei Umkehrung desselben benetzt, und diesen Fall habe ich nicht abgewartet, vielmehr blieb der eingetauchte Theil sichtlich vollkommen benetzt. Der Strom ergiebt sich auch, wenn nur ein Theil des benetzten Stückes nach-

her wieder eingesenkt wird, wodurch man sich überzeugen kann, daß er nicht davon abhängt, daß das Wasser von dem unbenetzten Theile beim Einsenken hinaufspült. Ich glaube daher, daß es keine andere Auffassungsweise für die Ursache dieses Stromes giebt, als diese: *daß die mit Wasser benetzte Platinfläche die Bestandtheile der atmosphärischen Luft in andere Proportionen auflöst und condensirt, als das reine Wasser für sich, wodurch der durch die Benetzung auf der Platinfläche entstandene Ueberzug eine geringe Modification erhält, die ihn positiver macht.* Diese Modification des Ueberzuges verschwindet wieder, wenn der Draht in Wasser eingesenkt ist.

§. 18. Die gleichen Versuche alle, die ich hier für Platin näher beschrieben und auseinandergesetzt habe, habe ich auch mehrfach für *Kupfer, Gold, Silber* und *Zinn* angestellt. Diese sämmtlichen Metalle gaben in allen Fällen stets die gleiche Art des Erfolges, wie die entsprechenden Versuche mit Platin; nur wurden die gereinigten Drähte durch Eintauchen in Wasserstoffgas nicht verändert, und die entstehenden Ströme waren in allen Fällen schwächer. Bei den Versuchen mit Gold und Silber werde ich um so weniger verweilen, als mir keine chemisch reinen Metalle, sondern nur Legirungen derselben unter einander und mit Kupfer zu Gebot standen.

§. 19. Ich habe bereits §. 12 bewiesen, daß auch das *Kupfer* im destillirten Wasser einen Ueberzug erhält, wodurch dasselbe negativer wird. Der Versuch mit Kupferdrähten und destillirtem Wasser ganz so, wie in §. 9 Versuch I mit Platindrähten angestellt, giebt einen Strom von 9° , während er für Platin bis zu 21° geht. Da nun der Uebergangswiderstand des Ueberzuges, den das Kupfer im destillirten Wasser erhält, wie in §. 14 bereits gezeigt wurde, viel geringer ist, als der des Ueberzuges, den das Platin erhält, alle übrigen Umstände des

Versuchs ganz die gleichen sind, die Stromstärke für Platin aber, ungeachtet des beträchtlich größeren Leitungswiderstandes, dennoch viel beträchtlicher ausfällt, so liegt in diesem Versuche der Beweis, *dafs die negative Veränderung des Kupfers in destillirtem Wasser viel unbeträchtlicher ist, als die des Platins.* — Obgleich ganz genaue Maafse nicht zu erlangen sind, so schien mir doch auch bei den übrigen, in §. 18 genannten Metallen die Stärke der Ströme, welche durch die elektronegative Veränderung, die sie im destillirten Wasser erleiden, hervorgehen, unverkennbar dieselbe Ordnung zu befolgen, welche in Hinsicht der Gröfse des dadurch zugleich entstehenden Uebergangswiderstandes stattfindet, so dafs ich überzeugt bin, *dafs der Leitungswiderstand des Ueberzugs um so gröfser ist, je beträchtlicher seine Elektronegativität die des unveränderten Metalles übertrifft.*

§. 20. *Zinndrähte*, welche ich bei Versuchen in nicht ganz reinem Wasser, ungeachtet der mannigfaltigsten Bemühungen, auf keine Weise homogen zu erhalten wufste, konnte ich doch bei gleichzeitigem Eintauchen derselben in reines destillirtes Wasser in der Regel bis 1° oder 2°, und häufig völlig übereinstimmend erhalten.

Der, wie in §. 9 mit Platin und in §. 19 mit Kupfer, unter ganz gleichen Umständen, angestellte Versuch, gab für *Zinndrähte* von nahe gleicher Dimension mit den angewendeten Platin- und Kupferdrähten einen Strom von 9° bis 15°, also stärker, als für Kupfer. Auch in allen übrigen Versuchen verhielt sich das Zinn wie Platin und Kupfer. — Kupfer- und Zinndrähte, wenn sie viele Stunden in reinem destillirten Wasser eingesenkt blieben, verhielten sich nachher gegen frisch gereinigte Drähte noch ganz eben so, wie wenn sie unmittelbar vorher wären eingesenkt worden. Es ist dies ein Beweis, *dafs Kupfer und Zinn in reinem destillirten Was-*

ser nicht chemisch angegriffen werden, wie dies auch v. Bonnsdorf schon auf anderem Wege für Kupfer wahrscheinlich gemacht hat.

§. 21. Ich habe schon in §. 12. gezeigt, daß auch Eisen in destillirtem Wasser *elektronegativ* verändert wird. Dennoch fallen die bisher beschriebenen Versuche, welche für Platin, Gold, Silber, Kupfer und Zinn die gleichen Resultate geben, mit *Eisen* wiederholt, keineswegs in gleicher Weise aus. Wird in Versuch I §. 9 von zwei frisch gereinigten Eisendrähten Draht *b* so rasch als möglich unmittelbar nach *a* in destillirtes Wasser eingesenkt, so ist *b* positiv gegen *a*. Der Strom ist also so, wie man ihn, weil Eisen negativ verändert wird, erwarten muß. Wartet man jedoch einige Sekunden, nachdem *a* eingesenkt ist, so ist kaum ein *regelmäßiger* Strom zu bemerken; bald ist *b* positiv, bald mehr oder weniger negativ gegen *a*; je nach der Zeitdifferenz des Eintauchens und der Behendigkeit, mit welcher das Eintauchen des zweiten Drahtes geschieht. Ist aber die Oxydation und theilweise Auflösung des Eisens schon eingetreten, so ist dasselbe bereits mit einer unendlich dünnen Schicht veränderter Flüssigkeit in Berührung, und es tritt nun ganz das ein, was man in Säuren und Salzlösungen bemerkt, nämlich der früher eingetauchte Draht, obwohl an sich *negativ* verändert, erscheint gegen den später eingetauchten *positiv*. — Sind zwei Eisendrähte eingetaucht, und es wird einer derselben nur leise erschüttert, so entsteht sogleich ein Strom, und der erschütterte Draht ist *negativ* gegen den nicht erschütterten. Wartet man längere Zeit, so werden die durch Erschütterung entstehenden Ströme sehr kräftig, und ihre Ursache wird im strengsten Sinne des Wortes sichtbar. Es überziehen sich nämlich die beiden Drähte mit auflöslichem Eisenoxydhydrat, welches in wolligen Krystallgruppen den Eisendraht bedeckt. Durch Erschütterung fallen einzelne Schuppen ab, und entblößen die darun-

ter liegende glänzende Metallfläche für die weitere Einwirkung des Wassers. Auch wird die mit dem Eisen in Berührung gewesene veränderte Flüssigkeitsschicht durch Erschütterung theilweise entfernt. Ja dieses Abfallen von Schuppen geschieht auf sichtbare Weise ohne alle Erschütterung von Zeit zu Zeit von selbst; dabei macht die Nadel plötzliche Sprünge, und in der That kommt die Nadel bei zwei Eisendrähten, welche in das Wasser eingetaucht sind, *nie* zu dauernder Einstellung. Die richtige Beurtheilung dieser Versuche scheint mir den Fundamental-Erklärungsgrund für alle die sonderbaren und scheinbar widersprechenden Ströme zu enthalten, welche bei ungleichzeitigem Eintauchen homogener Drähte in saure, alkalische oder Salzlösungen entstehen, wie ich weiterhin zeigen werde. — Diese Versuche beweisen nämlich, daß das destillierte Wasser im *ersten Moment* auf das Eisen die nämliche Wirkung hervorbringt, als auf Platin, Kupfer, Zink etc.; es entsteht ein veränderter, schlechtleitender und gegen das Eisen selbst elektronegativer Ueberzug. Bei den edlen Metallen und Zinn ist mit der Bildung dieses Ueberzugs jede weitere Einwirkung des Wassers beendigt. Beim Eisen aber beginnt nun in den *nachfolgenden Momenten die chemische Action*. Das so durch Wasser veränderte Eisen wird auf Kosten des in Wasser aufgelösten Sauerstoffs der Luft in Eisenoxydhydrat verwandelt, welches sich krystallinisch aus dem Ueberzuge ausscheidet, und die darunter liegende Metallfläche erst dann für die weitere Einwirkung des Wassers wieder entblößt, wenn es aufgelöst ist, oder abfällt. Es können dabei natürlich an der Oberfläche innerhalb der Flüssigkeit in Folge ungleicher Gruppierung der Krystalle secundäre Ströme entstehen, welche eine wirkliche Wasserzersetzung und dabei beschleunigte Oxydation erzeugen. Sobald diese chemische Action eingetreten ist, ist die Oberfläche des Metalls gegen *unverändertes* Eisen, wie aus §. 12 hervor-

geht, zwar elektronegativer verändert; sie ist aber, wie die obigen Versuche lehren, *weniger* elektronegativer, als der durch das Wasser im ersten Moment erzeugte Ueberzug, ehe die chemische Action, welche durch diesen Ueberzug vorbereitet wird, eingetreten ist. — Gleich wie beim Zusammengiessen verschiedener Salzlösungen oft erst nach einigen Momenten ihrer Mischung ein *Niederschlag* sich auszuscheiden anfängt, so, denke ich mir, beginnt die Ausscheidung des Eisenoxydhydrats auch erst nach einigen Momenten der Bildung des Ueberzugs, der in gleicher Weise auf der Oberfläche der edeln Metalle im destillirten Wasser entsteht. — Wir haben eine *primäre* Action: diese ist die Bildung des Ueberzugs, der auch bei den edeln Metallen entsteht; und eine *secundäre* Action: diese ist der *nachfolgende chemische Angriff*.

§. 22. Dasselbe, was hier vom *Eisen* gesagt ist, gilt auch in analoger Weise vom *Zink* und *Blei*. Obgleich mir, ungeachtet mancher Stunde Zeit, die ich darauf verwendet habe, nie gelungen ist, zwei Zinkdrähte oder zwei Bleidrähte während der Dauer mehrerer Versuche homogen zu erhalten, und obgleich der Mangel an Homogenität (der darin erkannt wird, daß die Nadel, wenn sie zur Ruhe kommt, sich nicht sogleich einstellt) meist von größerer Wirkung ist, als der durch das ungleichzeitige Eintauchen entstehende Strom, so konnte ich doch durch eine sehr *häufige* Wiederholung gleichartiger Versuche die zufälligen Unregelmäßigkeiten in sofern eliminiren, als sich erkennen liefs, daß die *Mehrzahl* der Ausweichungen der Nadel im entsprechenden Sinne geschah, wie beim Eisen.

§. 23. Zinkdrähte in einem bedeckten Gefäße in destillirtes Wasser längere Zeit eingetaucht, lassen die Magnetnadel zur Einstellung kommen, und überziehen sich mit Zinkoxydhydrat, welches sich gruppenweise in Form von kleinen Nadeln auf der Oberfläche ansetzt.

Durch Erschütterung eines Drahtes werden einzelne Flokken oder Nadeln von Zinkoxydhydrat abgerissen; es wird die dadurch entblößte Metallfläche der Einwirkung des Wassers neuerdings ausgesetzt, und es ist daher, wie beim Eisen, ein so erschütterter Draht *negativ* gegen den ruhenden; der Strom kann bei den angegebenen Dimensionen bis auf 20° gehen. Dieser letztere Versuch gelingt eben so mit constantem Erfolg auch beim Blei.

§. 24. Sind zwei Eisendrähte eingetaucht, und man hebt *b* aus, und hält denselben einige Augenblicke benetzt an die Luft, so ist beim Wiedereinsenken *b negativ* gegen *a*. Der Strom ist 5° bis 8° . Dieser Versuch kann abwechselnd mit beiden Drähten wiederholt werden, so oft man will. Auch hier scheint nicht nur eine beschleunigte Oxydation, sondern wie bei Platin und Kupfer eine durch die Luft verursachte Veränderung des Ueberzugs die Ursache des Stroms zu seyn. Dasselbe ist bei Zink der Fall. Am stärksten negativ verhält sich ein Eisendraht, welcher in destillirtes Wasser getaucht und dann mit Papier, Leinen oder Tuch getrocknet wurde; er kann dabei sehr kräftig abgerieben werden, dennoch zeigt sich seine Oberfläche sehr stark negativ verändert. Der auf Eisen im destillirten Wasser entstehende Ueberzug verschwindet also *nicht* durch *Trockenwerden* oder *Abwischen*, wie wir diess von dem auf Platin und Kupfer entstehenden bemerkt haben.

§. 25. Fasse ich die Resultate dieser, die Ströme durch ungleichzeitiges Eintauchen homogener Metalle in destillirtes Wasser betreffenden Versuche zusammen, so sind sie folgende:

- I. *Alle Metalle werden durch Benetzung mit destillirtem Wasser elektronegativ verändert, indem in den ersten Momenten ihrer Benetzung ein schlecht leitender Ueberzug entsteht, welcher die Ursache des Uebergangswiderstands ist.*

- II. *Der Leitungswiderstand dieses Ueberzugs ist um so größer, je beträchtlicher die von ihm herrührende negative Veränderung des Metalls ist.*
- III. *Bei den edlen Metallen und bei Zinn ist die Wirkung des Wassers mit der Bildung dieses Ueberzugs vollendet.*
- IV. *Bei Eisen, Zink, Blei etc. geht die Bildung dieses Ueberzuges jeder chemischen Action voraus. Diese Metalle sind daher nach dem ersten Moment des Eintauchens negativer, als in den nachfolgenden. Der Ueberzug verschwindet wieder und bildet sich wieder neu nach Maafsgabe der fortschreitenden chemischen Einwirkung.*

Versuche mit anderen Flüssigkeiten.

§. 26. Ich habe bereits zahlreiche ähnliche Versuche mit anderen Flüssigkeiten, besonders Schwefelsäure und Salpetersäure, angestellt, und dabei im Allgemeinen ganz analoge Resultate erhalten. Alle Metalle werden in Schwefelsäure und Salpetersäure *negativ* verändert. Platin giebt darin ganz dieselben, nur vergrößerte Ströme, wie im destillirten Wasser. Diejenigen Metalle aber, welche chemisch angegriffen werden, geben in der Regel dieselben Ströme, wie Eisen in destillirtem Wasser. Da die Art des chemischen Angriffs jedoch stürmischer und zusammengesetzter ist, so ist es viel schwerer, bei Wiederholungen constante Ablenkungen der Magnetnadel zu erhalten, und es treten bei einzelnen Metallen eine Menge von Particular-Erscheinungen ein, welche nicht selten Curiosa genannt zu werden verdienen, und da sie mit der besonderen Art des chemischen Angriffs etc. wesentlich zusammenhängen, ein ganz specielles Studium erforderlich machen. Es ist daher unvermeidlich, die Ströme durch ungleichzeitiges Eintauchen für *jede Flüssigkeit* einer besonderen und eben so ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen, als ich diess für den einfachen

fachsten Fall, nämlich bei destillirtem Wasser, gethan habe. Indem ich mir die Fortsetzung dieser Mittheilung für andere Flüssigkeiten vorbehalte, will ich hier nur, um die allgemeine Bedeutung der im vorigen Paragraph ausgesprochenen Resultate verständlich zu machen, bei einem Beispiele, nämlich dem Verhalten des Kupfers zur Schwefelsäure, verweilen.

§. 27. Die Versuche sind mit Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,843 angestellt. Ist Draht *a* eingetaucht, so ist Draht *b*, frisch gereinigt, sehr kräftig *negativ* gegen *a*. Die Nadel würde, wenn sie nicht gehemmt wäre, im Kreise herumgeschleudert. Es giebt jedoch eine Geschwindigkeit, indem man Draht *b* nur einen Moment mit der Spitze in die Säure taucht und unmittelbar, so rasch wie möglich, wieder aushebt, bei welcher Draht *b* regelmässig *positiv* ist. Es entsteht dabei ein schwacher Strom von 3 bis 4 Graden. Hierin liegt ein directer Beweis, daß der später eingetauchte Draht im ersten Moment *positiv* ist gegen die früher eingetauchten; nämlich, so lange der schlechtleitende Ueberzug noch nicht völlig hergestellt ist. Dieß ist jedoch in weniger als einer Secunde der Fall, und dann ist der so veränderte Draht enorm *negativer*, als der früher eingetauchte, bei welchem der chemische Angriff schon eingetreten ist; daher bei weniger rascher Manipulation der später eingetauchte Draht negativ erscheint. Bei stärker verdünnter Säure findet der Angriff, wie es scheint, viel rascher statt, und es läßt sich daun durch keine Geschwindigkeit mehr das primäre Verhältniß der beiden Drähte sichtbar machen. Mit concentrirter Säure dagegen gelingt der Versuch viel leichter.

Man kann aus diesem Versuche entnehmen, daß man überall nach einem solchen primären Verhältniß wird suchen müssen, wo elektropositivere Metalle in Säuren entgegengesetzt verändert zu werden scheinen, als elektronegative. Meine bisherigen Versuche geben

mir die Ueberzeugung, dafs dies *nie* der Fall ist, sondern dafs in allen Fällen nur die primäre Einwirkung durch eine kräftigere secundäre verhüllt und unsichtbar gemacht wird, wenn ein Metall in einer Flüssigkeit chemisch angegriffen wird.

Schlussbetrachtung.

§. 28. Durch das Vorhergehende, in Verbindung mit zahlreichen Versuchen in anderen Flüssigkeiten, auf die ich ein andermal zurückkommen werde, bin ich zu folgenden Ueberzeugungen geführt:

I. So oft ein Metall von einer Flüssigkeit benetzt wird, bildet sich ein schlechtleitender, elektromotorisch veränderter Ueberzug.

II. Wird das Metall von der betreffenden Flüssigkeit nicht chemisch angegriffen, so hat es hiebei sein Bewenden, und der entstandene Ueberzug wirkt wie ein Firnis, und ist die Ursache des Uebergangswiderstandes.

III. Findet ein chemischer Angriff statt, so geht ihm gleichwohl die Bildung jenes Ueberzugs voraus. Derselbe ist die Bedingung der nachfolgenden chemischen Action.

IV. Wenn in einer Flüssigkeit das elektronegativste Metall negativ verändert wird, so werden alle Metalle in dieser Flüssigkeit primär negativ verändert. Und umgekehrt: Wird in einer Flüssigkeit das elektropositivste Metall positiv verändert, so werden alle Metalle in dieser Flüssigkeit primär positiv verändert.

§. 29. Die Thatsache der Bildung dieser Ueberzüge bietet ein sehr ausgebreitetes Interesse dar, und scheint einen Weg anzubahnen, auf welchem eine Menge bisher unzusammenhängender Erscheinungen, als von derselben allgemeinen Ursache herrührend, erkannt werden können. Wenn hiebei auch manches noch hypothetisch

seyn mag, so werden die Betrachtungen, die ich in dieser Beziehung seit längerer Zeit angestellt habe, doch vielleicht einer späteren Bekanntmachung nicht unwerth seyn; ich will hier zum Schlusse nur erwähnen, dafs mir unter anderem, namentlich von der Bildung der genannten Ueberzüge abzuhängen scheinen:

- 1) Die Mehrzahl aller der Wirkungen, welche man bisher unter den Begriff der *katalytischen* Kraft gereiht hat.
- 2) Die Phänomene der *Ladung* und *Polarisation* der festen Leiter durch galvanische Ströme.
- 3) Die Absorption von Gasarten durch poröse Körper, namentlich Kohle, das Erglühen mancher Pyrophore etc.
- 4) Die Phänomene der *Capillarität*, und viele andere Erscheinungen.

Noch sey mir die Bemerkung erlaubt, dafs diejenigen, welche die mitgetheilten Versuche prüfen und wiederholen wollen, sich nothwendig in den Besitz eines eben so empfindlichen Galvanomèters setzen müssen, als der beschriebene. Ich kann zur Ausführung solcher Instrumente mit Vergnügen meinen ehemaligen Mechanicus, Hrn. Kauffmann, zu Solothurn in der Schweiz, empfehlen.

Mannheim, den 17. Juli 1841.
