

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XVII. Jahrgang 1887.



München.

Verlag der K. Akademie.

1888.

Commission bei G. Franz.

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 2. Juli 1887.

1. Herr H. SEELIGER trägt die Hauptresultate einer Untersuchung: „Zur Theorie der Beleuchtung der grossen Planeten, insbesondere des Saturn“ vor. Die Abhandlung ist für die Denkschriften bestimmt.

2. Herr E. LOMMEL legt eine Abhandlung der Herren H. GÖTZ und A. KURZ in Augsburg „Elektrometrische Untersuchungen“ vor.

3. Herr W. v. GÖMBEL spricht über „Die miocänen Ablagerungen im oberen Donaugebiete und die Stellung des Schliers von Ottnang“.

Elektrometrische Untersuchungen.

Von H. Götz und A. Kurz in Augsburg.

(Eingelaufen 2. Juli.)

Kurze Vorgeschichte der vorliegenden Arbeit: Das Wesen und der Sitz der „elektromotorischen Kraft“, welche den galvanischen Strom verursacht, beschäftigte seit Galvani und Volta bis auf die neueste Zeit eine Reihe von Physikern. Je verborgener dieses Untersuchungsobjekt ist, desto mehr hat man Thatsachen zu sammeln und die Modifikationen zu studieren, unter welchen jene Ursache in die Erscheinung tritt. Und um hiefür ein Beispiel zu erwähnen, so schloss erst vor 4 Jahren Fromme in Wiedemann's Annalen (Band 18 und 19) eine Reihe „Elektrischer Untersuchungen“ über das Verhalten von Platin, Palladium, Gold,

Gaskohle und Aluminium in Chromsäurelösung und in Salpetersäure, sowie über die Kondensation und Absorption des Wasserstoffs durch Platin und Palladium mit den Worten ab: „Ich möchte zum Schlusse dem Wunsche Ausdruck geben, dass die in der 1. und 2. Abhandlung niedergelegten Resultate, deren Erklärung ich zu geben versucht habe, auch anderen Physikern interessant und wichtig genug erscheinen möchten, um meine Erklärung zu prüfen und eventuell eine bessere in Vorschlag zu bringen“.

Unsere eigenen Untersuchungen schliessen indess nicht hier an, sondern beginnen so zu sagen von vorne. Oder wenn denn doch jede ähnliche Untersuchung voraussetzt, dass man das bereits vorhandene Material kennen lernt und von diesem womöglich auch Ausgangspunkte zur eigenen Fortsetzung auswählt: Es hat ungefähr um das Jahr 1880 Prof. Franz Exner in Wien den bekannten Streit zwischen der Kontakt- und der chemischen Theorie aufgegriffen, als Kämpfer gegen die erstere. Fromme ist u. a. auch gegen Exner aufgetreten im 12. Bande der Wiedemann'schen Annalen („Ueber die elektromotorische Kraft der aus Zink, Schwefelsäure und Platin, resp. Kupfer, Silber, Gold, Kohle gebildeten galvanischen Kombinationen“) und schliesst diese Abhandlung mit den Worten: „Es wird sich vielleicht Gelegenheit finden, diese Resultate im Zusammenhange mit einer neueren Abhandlung von Herrn Exner zu besprechen“.

In den Abhandlungen Exners und in dem seit längerer Zeit gehegten Wunsche, eigene Beobachtungen auf diesem Gebiete anzustellen, schöpften wir die Motive zu unseren Arbeiten. In einer vorläufigen Mitteilung (Rep. der Phys. XXIII, 311—321, 1887), suchten wir den experimentellen Nachweis zu liefern, dass

1. die Erde kein Glied der Spannungsreihe ist, wie die Kontakttheorie fordern muss, sondern als „Leiter zweiter Klasse“ wirkt, und dass

2. jedes Metall in direkter Berührung mit der Erde ein ihm und der Bodenbeschaffenheit an der betreffenden Stelle eigenthümliches negatives Potential annimmt.

Letzteres wird also nicht durch eine sogenannte Kontaktkraft, sondern durch die chemische Einwirkung der Bodenfeuchtigkeit auf das Metall hervorgerufen. Mit andern Worten: wir erklären die Verbindung Metall-Erde für ein galvanisches Element, dessen negativer Pol das Metall und dessen Erreger die Bodenfeuchtigkeit ist, während der positive Pol durch die festen Theile des Erdkörpers gebildet wird.

Um jede Verwechslung mit der kontakttheoretischen Bezeichnung $M|N$ für das sogenannte Kontaktpotential der Metalle M und N zu vermeiden, haben wir für die hier in Frage kommenden Potentialdifferenzen die Bezeichnung $M||N$ eingeführt. Hiernach stellt z. B. $Zn||E$ (Erde) ein einfaches galvanisches Element dar, ebenso $Cu||E$; dagegen $Zn||Cu$ stellt ein Doppелеlement vor, welches entsteht durch die Gegenschaltung der vorher genannten einfachen Elemente. Der Zwischenraum innerhalb der beiden Striche gedenkt gewissermassen der wirksamen Flüssigkeit nach dem alten Grundsatz: *Corpora non agunt nisi fluida*.

Bezeichnet man die Grösse

$Zn||E$ mit $-z$ und $Cu||E$ mit $-c$, so ist

$$Zn||Cu = -(z - c),$$

d. i. gleich der Differenz der auf unsere Weise gedeuteten natürlichen Potentiale.

Bei solchen Messungen wird das eine Quadrantenpaar des Elektrometers durch einen Kupferdraht etwa mit der Erde, also mit der eisernen Gas- oder Wasserleitung verbunden und nimmt das Potential ($-g$) dieser rostigen Eisenmassen an, gleichgültig aus welchen Metallen der Draht und die Quadranten bestehen mögen. (Nach der Kontakttheorie wäre dagegen für den vorliegenden Potentialwert das Quadrantenmetall massgebend.) Wenn alsdann das andere

Quadrantenpaar beispielsweise mit einem Zinkdraht verbunden wird, der den feuchten Erdboden berührt, so erhält dasselbe das Potential ($-z$) dieses Zinkstückes und man misst durch den Ausschlag der elektrischen Nadel des Instrumentes die Potentialdifferenz

$$-(z - g).$$

Unsere dort mitgetheilten Versuche ergaben als vorläufige Potentialwerte der bekannteren Metalle, ausgedrückt in Teilen der Skala des Beobachtungsfernrohrs

Zn	Pb	Fe	Gasleitung	Cu	
— 64	— 32	— 14	0	+ 24	Doppelmillimeter

(zweiseitiger Ausschlag, wie er durch Wiederholung jedes Versuches nach Umschaltung eines Kommutators und Addition der beiden entgegengesetzten Ausschläge gewonnen wird).

Hieraus ersieht man u. a., dass das nach Sauerstoffgierige blanke Eisen (Fe) negativ ist gegenüber dem rostigen (G), ein Beispiel, wie sehr es da auch auf die Beschaffenheit der Oberfläche des Metalles ankommt.

Die im Nachfolgenden mitgetheilten Beobachtungen sind eine Fortsetzung jener 14 Versuche, auf welche im Bedarfsfalle unter dem Namen „frühere Abhandlung“ zurückgegriffen werden soll, wobei mehr und genauer ins Einzelne einzugehen gestrebt wurde.

Ausser dieser früheren Abhandlung mag noch kurz einer kleinen kritischen Publikation von unserer Seite im „Centralblatt für Elektrotechnik“ gedacht werden gegen eine kontakttheoretische Auslegung von Uljanin in Strassburg, im letzten (30.) Bande der Wiedemann'schen Annalen¹⁾.

1) Dieselbe ist auch gegen Exner gerichtet und dessen Replik wurde der Wiener Akademie in der Sitzung vom 31. März vorgelegt. Am 12. Mai schrieb uns Exner: „Ihre Erklärung der Ladungen (l. c.) ist gewiss eine mögliche und die Bemerkung sehr zutreffend, dass alle Metalle (dort) die gleichen Ladungen ergeben mussten“. (Zu vergleichen oben der mit $[z - g]$ schliessende Absatz.) Im Juni sandte

Wir gehen nun zu den neuen weiteren Versuchen über.

§ 1. Mit je zwei Drähten¹⁾ in Brunnenwasser, welche mit den beiden Quadrantenpaaren verbunden wurden, erhielten wir

am 18. Februar $Zn||Cu = -8,83$, $Zn||Pt = -9,74$
 „ 19. „ „ 9,46, „ 10,19.

Eisendrähte zeigten noch mehr abweichende Werte, z. B.

	18. Febr.	19. Febr.	21. Febr.	
$Zn Fe_1 =$	- 3,97	- 5,36	- 4,85	- 4,56
$Zn Fe_2 =$	- 4,50	- 6,69	- 6,02	- 6,05
$Fe_1 Fe_2 =$	+ 1,33 beob.	- 0,58 beob.	- 1,50 beob.	- 1,50 beob.
	statt - 0,53 ber.	- 1,33 ber.	- 1,17 ber.	- 1,49 ber.

Das Fe_1 war stets durch Putzen blank erhalten worden; Fe_2 , vom selben käuflichen Drahte, dagegen nicht. In den beiden letzten Zeilen bemerkt man die successive Annäherung der beobachteten und berechneten Werte.

In der ersten Zeile fällt die Steigerung von - 4 ungefähr auf - 5½ auf, die wir noch öfter beobachteten, wenn das Fe_1 vorher an der Luft gelegen war und wenn es nachher war geputzt worden. Wenn es von einem zum anderen Versuche im Wasser gelassen worden war, waren so grosse Aenderungen nicht zu bemerken.

Am 22. Februar wurden 8 Messungen der Differenz $Zn||Fe_1$ so angestellt, dass das Zn stets blank geputzt und das Fe_1 je 5 Minuten an der Luft gelegen war; die genannte Steigerung war kontinuierlich von

- 4,64 bis - 6,47,

er uns den betreffenden Separatabdruck, wofür auch hier unser Dank ausgesprochen werden soll. Die auf der dritten Seite desselben stehende Formel ergibt sich nach unserer Auslegung mit der wesentlichen Modifikation, dass $V_1 = V_2$, also $= V$ gesetzt werden muss, wie auch $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$.

1) Sollte später einmal auch die Capacität in Frage kommen, so sei bemerkt, dass die Drähte 2 mm dick und 130 lang sind.

und desgleichen in fünf Messungen der Differenz Zn_1, Fe_2 , welche ergaben

$$- 5,80 \text{ bis } - 6,46;$$

dadurch haben sich also Fe_1 und Fe_2 elektrometrisch bis zur Gleichheit genähert und man kann $- 6,5$ als vorläufigen Grenzwert für blankes Zn und rostiges Fe ansehen; sowie $- 1,8$ ungefähr als Grenzwert für blankes und rostiges Eisen, welcher mit der obigen, aus unserer früheren Abhandlung wiederholten Zahl (14 Doppelmillimeter), insoferne übereinstimmt, als wir dort die notwendige Erhöhung, vielleicht um den vierten Teil des Wertes, wegen der unvollkommenen Isolierung der Ebonitringe beifügten. Bei den jetzigen Versuchen sind die beiden Poldrähte im Wasser nur 2 cm von einander entfernt, also der innere Widerstand verschwindend klein gegen den der Ebonitringe, oder die gemessene Potentialdifferenz gleich der vollen elektromotorischen Kraft¹⁾.

Zwei Zinkdrähte, Zn_1 blank poliert, Zn_2 stark oxydiert, lieferten

$$\left. \begin{array}{l} Zn_1, Zn_2 = = 0,23, \\ \text{und nachdem } Zn_2 \text{ oberflächlich abgerieben war,} \\ \qquad \qquad \qquad + 1,60, \\ \text{nach stärkerem Putzen desselben} + 1,11, \\ \qquad \qquad \qquad Zn_2 \text{ wie } Zn_1 \text{ poliert} + 0,24. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{(Doppelcentimeter)} \\ \text{(} Zn_1 \text{ jeweils blank} \\ \text{poliert).} \end{array}$$

In 1. dieser vier Versuche schützte die Oxydhaut, im 4. die Politur das Zn_2 (teilweise und in gleichem Grade gegenüber Zn_1) gegen den Zutritt des O; im 2. Versuche war dagegen die Oberfläche des Zn_2 aufgelockert; der 3. Versuch stellt einen Uebergangszustand vom 2. zum 4. Versuche vor. —

§ 2. Angesichts dieser dreierlei Momente, die für den Potentialwert bestimmend sind und durch das Symbol

$$M_{||} N$$

1) Gelegentlich bemerkt, war Mitte Februars auch das Elektrometer auseinander genommen, der Ebonit mit Petroleum gereinigt und mit Schellack überstrichen worden.

auch ausgesprochen werden: die zweierlei Metalle, jedes mit seiner Oberflächen-Beschaffenheit, und die (mehr oder minder) flüssige Zwischenschichte, suchten wir zwei dieser drei Variablen möglichst konstant zu machen und wählten als das eine der Metalle

blank poliertes Zink,

weil dessen Politur vor und nach jedem Versuche sich leicht herstellen und kontrollieren liess, und als Flüssigkeit

destilliertes Wasser.

Jenem Zink schreiben wir den Pegelstand Null zu und setzen es im genannten Symbol an die rechte Seite, also



so dass die meisten der früher genannten und noch zu nennenden Potentialdifferenzen das Pluszeichen bekommen, welches wir aber doch meist beisetzen werden. Mit diesem Zn kombinierten wir zum galvanischen Elemente folgende Metalle M:

§ 3. Eisen.

Fe ₁ , anfänglich sorgfältig poliert:		Fe ₂ , nicht oxydiert aber rauh:		
Fe ₁	Fe ₂	Fe ₁	Fe ₂	Bemerk.
M Zn = + 5,28	+ 4,52	+ 4,02	+ 3,44	A
4,42	3,59	2,66	2,17	B
4,04	3,09	3,71	3,89	A
3,23	2,70	2,36	2,42	C
2,61	2,10	1,91	2,20	,
2,32	2,06	3,10	3,23	,
2,60	2,08	2,26	2,41	,
2,91	2,31	2,18	2,01	,
2,27	2,25	2,31	2,31	,
2,32	2,31	2,27	2,26	,
2,49	2,42			
2,53	2,36			
2,57	2,52			

Fe_1	Fe_2	Fe_1	Fe_2	Bemerk.
+ 2,37	+ 2,42	+ 3,66	+ 3,57	A
3,11	3,02	4,05	4,11	"
2,38	2,33	4,50	4,84	"
2,26	2,23	4,63	4,62	"
2,39	2,39	4,69	4,77	"
2,42	2,40	4,77	5,00	"

Alle diese Versuchspaare sind in der chronologischen Reihenfolge zusammengestellt (10. März bis Ende April) und die in zwei Doppelkolonnen beigefügten Bemerkungen sind folgende:

A) das Versuchsmetall in der Zwischenzeit an der Luft getrocknet;

B) in das destillierte Wasser war vorher O eingeleitet worden;

C) am vorherigen Tage O eingeleitet und das Versuchsmetall über Nacht im Wasser gelassen.

Anfangs Mai wurde die Schwefelsäure im Elektrometer erneuert und die Ladungssäule revidiert, wodurch die Empfindlichkeit merklich stieg. Daraus lässt sich schliessen, dass gegen das Ende des April die betreffenden Werte kleiner ausgefallen sind, als sie bei konstanter Empfindlichkeit sich ergeben hätten. Man sieht dies aus:

$$4. \text{ Mai: } \begin{array}{c|c} \underline{Fe_1} & \underline{Fe_2} \\ \hline + 6,46 & + 7,07 \end{array} \quad \begin{array}{c|c} \underline{Fe_3} & \underline{Fe_4} \\ \hline + 5,49 & + 4,59 \end{array}$$

Fe_1 und Fe_2 sind die früheren Eisendröhte mit ihrem dicken Oxydüberzuge;

Fe_3 ist blank poliert wie obiges Fe_1 im Anfange war;

Fe_4 ist von derselben Oberfläche wie Fe_2 im Anfange war.

Man sieht aus diesen sechs Doppelkolonnen:

1) Fe_1 ist anfangs positiv gegen Fe_2 , weil dem O weniger zugänglich.

2) Mit der Wiederholung des Versuches werden beiderlei

Werte kleiner, durch vermehrte Aufnahme von O auf der durch die vorhergehende Oxydation gelockerten Oberfläche;

3) dadurch mussten auch die beiderlei Werte des Potentials einander gleich werden (2,3),

4) das geringe, aber doch trotz der Schwankungen bemerkliche Wachsen (auf 2,5) deutet auf einigen Schutz gegen weitere Aufnahme von O durch die schon bestehende Oxydhaut hin.

5) Das Schwanken des ungefähr gleichen Betrages für Fe₁ und Fe₂ bei der Prozedur C sowohl, als nachher in der dritten Doppelkolonne deutet auf ein Zerreißen und Abfallen der Oxydhaut hin, was man auch mit freiem Auge erkennt, indem das Wasser sich trübt und auf dem Boden Oxyd sich ablagert.

6) Die Prozedur A erhöht die Widerstandsfähigkeit der Oxydschichte in beiden Fe so sehr, dass der anfängliche Potentialwert 5,3 (des Fe₁) überschritten wird, wie man an der vierten Doppelkolonne mit Rücksicht auf das vor der fünften Gesagte und an dieser erkennt.

7) Um diese Ueberschreitung besser taxieren zu können, wurde der in der sechsten Doppelkolonne angegebene Doppelversuch angestellt.

§ 4. Blei.

Pb₁, anfänglich poliert, aber im Wasser sofort anlaufend, daher die anfänglich gemessene Potentialdifferenz etwas zu niedrig zu erachten ist.

Pb₂ rauh.

18. März:

Zeit	Pb ₁	Pb ₂
0	+ 2,64	+ 2,08
15'		1,74
20'	2,25	
25'	1,91	1,89
60	2,40	.
100		1,98

Vom 19. März bis Ende April wurde je ein Wertepaar bestimmt, wie beim Eisen (§ 3), so dass die folgenden vier Doppelkolonnen den ersten vier vom Eisen der Zeit und den übrigen Umständen nach entsprechen.

Pb ₁	Pb ₂	Pb ₁	Pb ₂	Bemerk.
+ 3,45	+ 3,41	+ 4,30	+ 3,98	A
4,23	3,78	4,01	4,08	B
3,28	3,40	3,44	3,74	A
3,57	3,59	3,48	3,55	C
3,90	3,83	3,30	3,42	"
4,13	3,80	5,46	5,39	"
4,91	3,94	3,83	3,80	"
		3,52	3,59	"
		3,94	4,01	"
		3,95	3,77	"

Pb ₁	Pb ₂	Pb ₁	Pb ₂	Bemerk.
+ 4,21	+ 4,15	+ 3,85	+ 4,38	A
5,35	5,31	4,35	4,50	"
4,14	3,92	4,27	4,45	"
3,94	3,94	3,99	4,52	"
3,95	3,92	4,39	4,32	"
4,24	4,24	4,22	4,37	"

Auch für den 4. Mai gelten die vor und nach demselben im vorigen Paragraphen stehenden Bemerkungen:

Pb ₁	Pb ₃	Pb ₃	Pb ₄
+ 5,35	+ 5,48	+ 3,60	+ 4,62

1) Aus der ersten Doppelkolonne sieht man das rasche Fallen und darauffolgende Steigen der Potentialwerte, entsprechend der Oxydation des Bleis (s. § 3 Bemerk. 2) und dem Schutze durch die schon bestehende Oxydhaut (s. § 3 Bemerk. 4).

2) Die zweite bis fünfte Doppelkolonne zeigt dagegen eine bedeutende Zunahme und dieser entsprechend auch beträchtlichere Schwankungen als beim Fe (s. § 3 Bemerk. 5).

3) Interessant ist besonders noch die gegenseitige Abwägung der Blei- und Eisenwerte an den einzelnen Tagen, indem dadurch eine Aufklärung über die schwankende Stellung dieser beiden Metalle in der Spannungsreihe sich darbietet:

	Fe ₁	Fe ₂	Pb ₁	Pb ₂
Anfänglich:	5,28	4,52	2,64	2,08
Die niedersten Werte sind (ohne } Behandlung C):	2,32	2,31	1,91	1,74
Am 23. März z. B.:	2,49	2,42	3,90	3,83
und ähnlich an den folgenden Tagen. Dagegen am 4. Mai, man sehe die beiden fünften Doppelkolonnen:	6,46	7,07	5,35	5,48

Also zuerst und zuletzt steht Fe höher wie Pb, dazwischen umgekehrt.

Bei der Behandlung C entsprechen alle oben angegebenen Wertpaare des Eisens der Zeit nach denjenigen des Bleis hinsichtlich der Messungstage vom 30. März bis 7. April; man sieht, dass das Eisen zwischen 2 und 3, Blei zwischen 3 und 5 ungefähr schwankt.

Dasselbe Entsprechen gilt für die Behandlung A, und zwar vom 22. bis 28. April. Aber beide Metalle schwanken hier zwischen 4 und 5. Schliesslich steht aber doch das Eisen wieder höher als das Blei.

Dasselbe Resultat stimmt mit den in den Lehrbüchern reproduzierten Spannungsreihen überein, wie z. B. Pfaundler in der 8. Auflage des J. Müller'schen Buches Bd. 3 § 80 die vier Spannungsreihen nach Volta, Seebeck, Pfaff, Pictet angiebt, welche hinsichtlich der Reihenfolge

Zink, Blei, Eisen

übereinstimmen. Seebeck allein hat auch das polierte und das rauhe Blei unterschieden und zwar in der Reihe

Zink, Blei poliert, Zinn, Blei rauh, Eisen

(abgesehen von andern inzwischen und am Ende angeführten

Metallen). Dies widerspricht der chemischen Theorie insofern, als eine gute Politur das Metall gegen Aufnahme von O schützt, das Metall „edler“ macht, wie auch unser Resultat vom 18. März aufweist. Dagegen spricht das Resultat vom 4. Mai mit Pb_3 und Pb_4 für Seebeck, d. h. es zeigt, dass man diese „Politur“ bei den wie gesagt schwankenden Umständen des Bleis nicht immer in seiner Gewalt hat und dass die Nachfolger Seebecks gutthaten, diesen Unterschied des polierten und rauhen Bleis aus der allgemeinen Spannungsreihe der verschiedenen Metalle wegzulassen. Dies umsomehr, als auch, wie wir soeben zeigten, das Blei und das Eisen sogar ihre Stellen in dieser Spannungsreihe vertauschen können¹⁾.

§ 5. Kupfer.

Cu_1 anfänglich poliert, Cu_2 rauh;

aber bei diesem sozusagen halbedlen Metalle zeigt sich anfangs kein Unterschied zwischen polierter und rauher Oberfläche. Immerhin sind dann Cu_1 und Cu_2 doch zwei verschiedene Exemplare eines und desselben Metalles. Vergl. auch noch die Anmerkung am Schlusse dieser Abhandlung pag. 218.

Am 13. März war

Cu_1 Zn = + 9,90 Skalenteile	Cu_2 Zn = + 9,48
1 Stunde später 9,77	10,03

Durch Vergleichung mit dem Ausschlage eines Kittlerschen Normaelementes an diesem Tage entsprechen diese Resultate sehr nahe

0,90 bis 0,94 Volt.;

Serpieri reproducirt in seinem Buche „das elektrische Po-

1) Vergl. auch den im § 3 angegebenen Grund zur Anstellung der Messungen am 4. Mai, die Empfindlichkeit des Apparates vor und nach der Revision desselben betreffend, wobei auf die Politur des Pb_3 weniger Sorgfalt verwendet wurde.

tential* für die bekannte „Kontakt“grösse Zn|Cu die Zahl 0,75 Volt.; Hallwachs citiert die Zahl von Clifton Zn|Cu = 0,86 und die seinige 0,84. S. Wiedemanns Bd. 29 (1886).

Dies mit frischen Kupferdrähten; wenn man aber dieselben wie im § 3 und 4 in den darauffolgenden Tagen wiederholt misst, so zeigte sich vom 14. März ab:

Cu ₁	Cu ₂	Cu ₁	Cu ₂	Bemerk.
+ 10,06	+ 9,95	+ 7,16	+ 7,72	A
7,66	7,65	7,24	7,54	B
7,10	6,95	6,70	6,85	A
6,98	6,46	6,50	6,50	C
7,64	7,21	6,41	6,12	"
7,90	7,69	9,48	9,55	"
8,30	7,88	6,76	6,63	"
6,30	6,26	6,59	6,60	"
6,56	6,78	6,83	6,77	"
6,44	6,64	6,80	6,71	"
7,15	6,90			
7,48	7,27			

Cu ₁	Cu ₂	Cu ₁	Cu ₂	Bemerk.
+ 6,96	+ 7,13	+ 7,74	+ 8,18	A
9,40	9,33	8,47	8,47	"
7,32	7,32	8,52	8,87	"
7,05	7,29	8,36	8,54	"
7,11	7,22	8,47	8,33	"
7,07	7,59	8,41	8,47	"

4. Mai:

Cu ₁	Cu ₂	Cu ₃	Cu ₄
+ 10,43	+ 10,42	+ 9,22	+ 9,48

Die Potentialdifferenz Cu||Zn fällt also von 10 innerhalb eines Tages auf weniger als 8 herab und zeitweise auch weniger als 7 Skalenteile (Doppelcentimeter); $9\frac{1}{2}$ wird sie einmal bei der Behandlung C und auch nochmal in der dritten Doppelkolonne; in der vierten steht sie ziemlich fest auf $8\frac{1}{2}$.

Es sind diese Variationen auch ziemlich parallel denjenigen der in den vorausgegangenen Paragraphen aufgeführten Eisen- und Bleiwerte, was mit der gleichmässigen Behandlung und gleichzeitigen Messung dieser Doppелеlemente seine Erklärung findet.

Wegen des 4. Mai vergleiche ebenfalls die früheren Paragraphe.

§ 6. Zink.

Zn₁ anfänglich poliert. Zn₂ rauh, aber blank.

Auch mit diesen wurden gleichzeitig und gleichartig die in § 3—5 erwähnten Messungen angestellt, welche aber hier übergangen werden, da sich Zn₁ und Zn₂ gegenüber dem Normal-Zn bald positiv, bald negativ zeigten.

Es wurden deshalb später noch folgende Messungen angestellt:

Zeit	Zn ₁ Zn	Zeit	Zn ₂ Zn
9. Mai	+ 0,14	13. Mai	+ 0,39
5' später	- 0,92	5' später	- 0,09
"	- 1,25	"	- 0,25
"	- 1,33	"	- 0,41
"	- 1,39	"	- 0,50
"	- 1,36	10' später	- 0,53
"	- 1,45	"	- 0,59
5' an der Luft	- 0,78	15' später	- 0,46
10. Mai	- 0,42	25' später	- 0,22
6 ^h später	+ 0,18	14. Mai	+ 0,66
30' an der Luft	+ 0,76	16. Mai	+ 0,82
1 ^h " " "	+ 0,88	17. Mai	+ 0,55
11. Mai			
über Nacht in Luft	+ 0,49		

Wo keine Bemerkung gemacht ist, war das Versuchsmetall Zn₁ oder Zn₂ vor der Messung in Wasser gelassen worden, während das Normal-Zn vor und nach jedem Versuch, wie schon bemerkt worden, frisch poliert wurde.

	Au ₁ Zn		Au ₂ Zn
5. Mai; in Wasser gewesen	+ 10,75	Wie links	+ 11,30
		Im Wasser gewesen . . .	10,64
Mit elektrolytischem O (in Wasser)	15,73	10' an der Luft gewesen	10,65
15' später	15,81		
6. Mai; in d. Luft gewesen	15,07	Ebenso wie links	11,26
		25' im Wasser gewesen . .	10,64
7. Mai; wie am vorig. Tage	14,89	Ueb. Nacht i. Wasser gew.	11,11
		Mit H beladen	10,19
9. Mai; in d. Luft gewesen	13,14	Wie links	10,23
10. Mai; „ „ „ „	12,08	„ „	10,41
Geglüht in der Weingeistflamme	10,30	„ „	10,34
Mit O beladen	19,85	Mit H beladen, 5' später	9,98
11. Mai; über Nacht im Wasser gewesen . . .	14,02	Wie links	11,20
12. Mai; über Nacht im Wasser gewesen . . .	12,41	„ „	11,26
Mit O beladen	18,96	Mit H beladen, sogleich	9,49
13. Mai; über Nacht in der Luft gewesen . .	15,55	Wie links	10,39
14. Mai; über Nacht in der Luft gewesen . .	14,66	„ „	10,40
16., 17., 18., 20. Mai; über Nacht in d. Luft gew.	14,40	„ „	10,31
	13,55		10,17
	12,38		10,18
	11,25 (1,20 Volt.)		10,41 (1,11 Volt.)

Bemerkenswert ist hienach die unseres Wissens noch nicht bekannte¹⁾ Eigenschaft des Goldes, in so hohem Grade (Verdoppelung des Potentialwertes von Au₁) den O anzu ziehen und gefesselt zu halten (längere Zeit $\frac{2}{3}$, $\frac{4}{3}$ des Potentialwertes behaltend); im Wasser geht dieses Herabsinken

1) S. Fromme, über die elektromotorische Kraft der aus Zn, H₂SO₄ und Pt, resp. Cu, Ag, Au und C gebildeten galvanischen Combinationen, Wied. Ann., Bd. 12, 1881, S. 399—425, und unsern folgenden Absatz oben.

des gesteigerten Wertes rascher vor sich als in der Luft, weil das Wasser auch den O schluckt.

Auch das mit H beladene Au_2 entledigt sich des H im Wasser schneller als in der Luft, daher das raschere Steigen des betreffenden Potentialwertes; die Amplitude des Goldpotentials bei der Mitwirkung des H ist viel geringer als die vorhin genannte beim O, nemlich von 10,3 auf 9,5 Skalenteile; von letzterem Werte steigt das Potential wieder zu 10,3 (geglühtes Gold) in der Luft, aber zu 11,3 im Wasser, von welchem das Gold offenbar O aufnimmt (siehe auch den Anfangswert von Au_2). Der Wert 10,3 wurde am 10. Mai bei Au_1 und Au_2 beobachtet und kann wohl als dem Au ohne O und ohne H zugehörig angesehen werden.

Wo der Angabe der Potentialdifferenz in unserer Versuchstabelle die Voltzahl beigesetzt wurde, war eine Messung des Kittler'schen Normalelementes eingeschaltet worden, welches letzteres zu 1,185 Volt. angenommen wurde. Eine Zusammenstellung dieser Kittler-Messungen soll im § 11 geschehen.

Fromme beobachtete (§ 8 der in Anmerkung pag. 210 citierten Abhandlung):

im H freien Gefäße die Ablenkung	86,2	87,6	185,9
„ „ haltigen „ „ „	81,0	78,0	180,5
„ „ freien „ „ „	84,1	83,6	181,3

wobei die Drähte 1--3 Minuten in der H haltigen Säure geblieben waren, und bemerkt dazu:

„Au verdichtet ebenfalls etwas H und es nimmt dadurch seine elektromotorische Kraft in Schwefelsäure ab. Zeigt Au, wenn es später wieder in H freie Schwefelsäure gebracht wird, noch einen Teil dieser Abnahme, so beweist dies, dass eine katalytische Macht, wie sie das Pt besitzt, dem Au abgeht“. (Schluss des § 8.)

Noch deutlicher spricht sich darüber Fromme schon im § 4 aus, nemlich „dass Pt auf in der H_2SO_4 gelösten H

stark, Au viel weniger, und Kohle, Ag und Cu wahrscheinlich gar nicht einwirken. Vom Pt ist dies längst bekannt. . . . Dass Au mit einer ähnlichen, jedoch minder starken Kraft begabt sei, ist meines Wissens nicht konstatiert, dass sie aber bei gewissen Kohlenstücken ganz fehlt, ist auch von Beetz beobachtet worden.“

Nach unseren Beobachtungen über das Verhalten des Au zum O sind aber zunächst die von Fromme mitgeteilten Messungsergebnisse hieraus zu erklären: die von ihm benützte H_2SO_4 war nicht O frei, daher in der 1. Zeile die grössten Ablenkungen; wurde dann das Au in H haltige Flüssigkeit gebracht, so mussten die Zahlen der 2. Zeile kleiner ausfallen, indem das Au seinen O abgab, und sie mussten in der 3. Zeile wieder steigen, wegen neuer O-Aufnahme. Dass sie nicht bis zu den Beträgen in der 1. Zeile stiegen, kann allerdings auch teilweise einem noch zurückgebliebenen Reste von H zugeschrieben werden, bleibt aber bei der kurzen Zeitdauer jener Versuche unentschieden; nach unseren Versuchen ist dies wahrscheinlicher.

Immerhin ist diese physikalische Verwandtschaft des Au zum O gross, zum H aber klein.

§ 8. Silber.

Der Verkäufer dieses Drahtes gab einen Gehalt von $5\frac{1}{2}\%$ Cu an.

Am 22. April ward die Potentialdifferenz $Ag||Zn = 8,32$ im destillierten Wasser beobachtet;

„ 23. „	nachdem der Draht im Wasser geblieben war:	9,17
„ 25. „	„ „ „ „ „ „	9,07
„ 26. „	„ „ „ „ „ „	9,34
„ 27. „	„ „ „ „ „ „	8,88
„ 28. „	nachdem der Draht in der Luft geblieben war:	9,41

Hernach wurde die in § 3 zuerst erwähnte Revision des Elektrometers vorgenommen und die Beobachtung auch mit Ag fortgesetzt, in zwei Proben Ag_1 und Ag_2 , wobei

Ag₁ das vorige und Ag₂ ein neues Stück jenes Drahtes bedeuten.

Ag ₁	Ag ₂
5. Mai; im Wasser gewesen 11,32	Wie links 10,17
in der Weingeistflamme ge- glüht 9,91	
in d. Bunsenflamme geglüht bis z. Anfang d. Schmelzens 10,50	
Mit O beladen 12,75	Wie links 11,09
7. Mai; in der Luft gewesen 12,58	
	Mit H beladen 9,69
9. Mai; in der Luft gewesen 11,99	Wie links 9,77
10. " " " " " 12,13	" " 10,13
in der Weingeistfl. geglüht 9,94	" " 10,68
11. Mai; in der Weingeist- flamme geglüht 9,80	Wie links; das Resultat war noch grösser als 9,80.
in frischem dest. Wasser ge- messen 11,68	Wie links 12,11
Dieses Wasser war also vielmehr O haltig.	
In der Weingeistfl. geglüht 11,24	Wie links 11,24
Jetzt sind beide Werte gleich.	
12. Mai; i. Wasser geblieben 11,42	Wie links 11,24
Auch noch nahe einander gleich.	
Mit O beladen 13,72	Mit H beladen 9,91
13. Mai; in der Luft gewesen 11,74	Wie links 9,55
	Also nicht \geq 9,91; wahr- scheinlich vom Kupfergehalte herrührend, während beim Ag ₁ das Cu an der Oberfläche durch den O weggefressen wor- den war.
14., 16., 17., 18., 20. Mai; jeweils in der Luft gewesen; die Poten- tialdifferenz fiel herab bis 10,6	Wie links; die Potential- differenz kam auf . . . 9,3 und zuletzt wieder . . . 9,7
3. Juni; seither in der Luft geblieben 10,89	Wie links 10,65
30' mit O beladen . . . 12,58*	30' mit H beladen . . . 8,14
4. Juni; i. Wasser geblieben 11,06	Wie links 9,56
6. " " " " " 10,66	" " 10,46

* Bei der Elektrolyse sah man eine blaugraue Wolke in gerader

Fortsetzung des Drahtes zum Boden des Wassergefäßes reichen; nach dem Herausnehmen wurde der Draht vom CuO mit Smirgelpapier gereinigt und ins Ag_1 -Zn-Element gesetzt. Bei Ag_2 musste durch die Elektrolyse neben dem H auch Cu auftreten, welches beim Abreiben mit Filtrirpapier dieses schwarz färbte.

Discussion: Die O-Katalyse ist beim Ag nicht so beträchtlich wie beim Au, wenn anders der Cu-Gehalt und das erwähnte Abreiben infolge desselben die reinen Ag-Zahlen nicht zu sehr beeinträchtigen.

Dagegen ist die H-Katalyse beim Ag beträchtlicher als beim Au; hiebei konnte der Cu-Gehalt und das Abreiben nicht so grossen Eintrag thun. In Bezug auf H steht also Ag zwischen Au und dem in dieser Hinsicht bekannten Pt, welches unsere nächsten Paragraphen bilden wird.

Vielleicht werden wir später einmal auch noch reinen Ag-Draht in Untersuchung nehmen.

§ 9. Platin.

Pt ₁ (käufl. Draht)	Pt ₁ Zn	Pt ₂ (wie links)	Pt ₂ Zn
14. Mai; in Wasser gewesen	11,15	Wie links	9,93
" " " "	11,69	" " " " " " " "	10,38
geglüht in der Weingeistflamme	10,24	" " " " " " " "	10,58
16. Mai; Geglüht i. d. Weingeistflamme 9,98 (1,05 Volt.)		" " " " " " " "	10,10
mit O beladen	17,66	" " " " " " " "	
in Luft geblieben	11,15	" " " " " " " "	9,93
20' später (i. Wasser gebl.)	11,96	" " " " " " " "	10,38
geglüht in der Weingeistfl.	10,24	" " " " " " " "	10,58
17. Mai; in Luft geblieben (1,14 Volt.)	12,27	Mit H beladen	6,86
" " " " " " " "		Wie links	8,25
18. Mai; in Luft geblieben	10,74	" " " " " " " "	8,71
mit O beladen	14,74	Mit H beladen	7,68
21. Mai; i. Wasser geblieben	10,88	Wie links	9,50

Pt ₁ (käuflicher Draht)	Pt ₁ Zn	Pt ₂ (wie links)	Pt ₂ Zn
23. Mai; i. Wasser geblieben	10,56	Wie links	9,89
mit O beladen	18,72	Mit H beladen	8,01
24. Mai; in Luft geblieben	13,74	Wie links	8,56
25.—28 Mai	13,08	" "	9,29
	12,76		9,08
	11,91		9,03
	11,72		9,33

Im Zusammenhalte mit dem über das Au und Ag (§ 7 und 8) Gesagten ersieht man hieraus, dass das Pt in Bezug auf den O das Au nicht ganz erreicht und viel kräftiger wirkt als das Ag,

während in Bezug auf den H jene drei Metalle die aufsteigende Reihe bilden: Au, Ag, Pt.

Bezüglich der beigeschriebenen Voltzahlen gilt das im vorletzten Paragraphen Gesagte. Die 1,05 Volt. vom 16. Mai stimmen mit der Angabe von Hallwachs 1,03 überein (l. c.).

§ 10. Quecksilber

im Clark'schen Glase, unter destilliertem Wasser, in welches der Normalzinkdraht tauchte (die positive Elektrizität also mittels Platindrahtes zum Elektrometer geführt).

Von 4. bis 27. April wurde 15 mal die Potentialdifferenz gemessen, welche anfänglich von $6\frac{1}{2}$ Skalenteilen (Doppelcentimetern) anstieg und sich schliesslich über 9 erhob, mit Schwankungen, von denen nur das Maximum 9,9 am 25. April genannt werden soll.

Nach der schon erwähnten Revision der Ladungssäule begann die Potentialdifferenz am 3. Mai mit dem hiedurch schon erklärten höheren Werte 11,8 und fiel am 31. Mai auf 10,87 (Kittler war an diesem Tage ebenso stark);

am 4. Juni erwärmten wir das Quecksilber auf nabe 40° und erhielten 11,44;

- am 6. Juni war die Potentialdifferenz bei der Zimmer-
 temperatur 16° wieder 10,82;
 „ „ „ bei der Temperatur 0° (mit Eis umgeben) 11,47;
 „ 7. „ nachdem das Quecksilber tags vorher ge-
 kocht worden 9,59;
 „ „ „ 50 Minuten später wieder 10,02;
 „ 8. „ kam die Potentialdifferenz wieder auf den
 Wert 10,84;
 „ „ „ mit H beladen (3 Chromsäure-Elemente) 9,53;
 „ 10. „ stieg die Potentialdifferenz auf . . . 10,53;
 „ „ „ mit H beladen, mittels 8 Chromsäure-Ele-
 mente und 1¼ Stunde lang 8,67;
 „ 11. „ stieg die Potentialdifferenz auf . . . 10,15;
 „ „ „ gerade so mit O beladen (gelbliche Oxyd-
 haut sichtbar) 11,79;
 am 13. bis 15. Juni schlossen wir diese Beobachtungen mit
 den Werten 10,8 bis 10,6 ab.

Um die Ideen zu fixieren, mögen aus dieser Liste noch
 folgende Werte herausgehoben werden:

- Quecksilber gekocht zeigt: 9,6 Skalenteile, d. i. etwa der Normalwert;
 in gewönl. Zustande: 10,8 „ d. h. es hat O aus dem
 Wasser angezogen;
 mit O künstlich beladen: 11,8 „ diesen Ueberschuss gibt es
 wieder ab;
 mit H beladen: 8,7 „ dieses Gas geht bald wieder
 fort.

In Bezug auf den O stehen die vier Metalle in der
 Reihenfolge

Au, Pt, Ag, Hg;

in Bezug auf den H dagegen

Pt, Ag, Hg und Au nahe gleich.

§ 11. Aichung unseres Elektrometers (samt
 Ladungssäule).

Vom 16. Mai ab wurde fast täglich auch das Kittler'sche
 Normal-Element gemessen. Es ergaben sich anfangs hiebei

nahe 11 Doppelcentimeter als zweiseitiger Ausschlag, welche im Juni auf $10\frac{1}{3}$ sich minderten. Ob an dieser Minderung die höher gewordene Temperatur oder eine Abschwächung der Ladungssäule schuldträgt, kann vorläufig noch nicht näher angegeben werden.

Rechnet man den Kittler zu 1,2 Volt., so kann also 1 Doppelcentimeter solchen Ausschlages als 0,11 Volt. ungefähr angenommen werden.

Einigermassen kann die vorhin geäusserte Frage doch noch beleuchtet werden durch die Messungen, die wir seit dem Anfange des Juni mit einem von uns einstweilen als hypothetisches Normal bezeichneten Elemente anstellen, nemlich mit:

Oxydiertes Eisen | Destilliertes Wasser | Oxydiertes Zink,
die Metalle in der angegebenen Drahtform, das Wasser unter Luftabschluss seit einem Vierteljahre. Dasselbe gab

3,6 bis 3,5 (zuletzt)

Doppelcentimeter, scheint sich also jetzt konstanter zu verhalten als das Kittler'sche Normal, welches jeweils mit zwei frischen Flüssigkeiten von der vorschriftsmässigen Zusammensetzung gefüllt und dessen Zink auch zuweilen frisch amalgamiert wurde.

Nehmen wir aus der vierten Doppelkolonne des § 2 den Wert + 4 für das Eisen und aus den beiden Doppelkolonnen des § 6 den Wert + $\frac{1}{3}$ für das genannte Zink, wo beide mit dem (jeweils geputzten) „Normalzink“ beziehungsweise zu einem Doppелеlemente verbunden waren, so erhalten wir auch die in den letzten Tagen gemessene Potentialdifferenz

$3\frac{1}{3}$.

Weitere Prüfung der Constanz dieses Doppелеlementes behalten wir uns vor.

§ 12. Ergebnisse.

Unedle Metalle: 1) Die Politur erhöht den Potentialwert, schützt also mehr vor der Oxydation als die raue Fläche.

2) Durch die Oxydation wird die Oberfläche im vorigen Sinne rauher, der Oxydationsprocess energischer, der Potentialwert erniedrigt.

3) Bei einer gewissen Stärke der Oxydhaut wirkt diese letztere auch als Schutzmittel gegen die weitere Oxydation, der Potentialwert wird erhöht und überschreitet sogar nicht unbeträchtlich den in 1) besprochenen Anfangswert.

Edle Metalle: Dieselben nehmen O durch Adhäsion und Condensation auf; sonst würden sie sich in der Flüssigkeit elektrisch indifferent erweisen, d. h. das Potential der Flüssigkeit annehmen. Vermöge jener Eigenschaft aber erhalten auch sie, wie die unedlen Metalle, ein negatives Potential, das allerdings, vom Zeichen abgesehen, viel kleiner ist als bei den unedlen Metallen.

Es mag zur leichteren Uebersicht erlaubt und zweckmässig erscheinen, dies in einstweiligen runden Zahlen darzustellen

Ag	Au	Pt	Hg	Cu ¹⁾	Fe	Pb	Zn
11½	10½	10½	9½	9½	5½	2½	0

wobei die Reihe der chemischen Elemente die „Spannungsreihe“ der physikalischen Lehrbücher darstellt. Die beigesetzten Zahlen bedeuten Doppelcentimeter wie in den Tabellen unserer Abhandlung, welche gemäss § 11 je 0,11 Volt. darstellen.

Die Zahlen der edlen Metalle gelten für den geglühten Zustand; im Wasser steigt deren Potential durch Aufnahme

1) Bei neueren Untersuchungen, über die wir uns das Weitere vorbehalten, hat sich gezeigt, dass auch das Cu, wenn es geglüht und sofort poliert und untersucht wird, O aufnimmt und kondensiert.

von O; sind sie dagegen vorher künstlich mit O beladen worden, so geben sie im Doppелеlemente O ab, beziehungsweise nehmen H auf und das Potential wird positiv.

Durch H-Beladung dagegen wird das Metall gieriger nach O, so dass dessen Potential sinkt, dem Potentialwerte des Zn sich nähert.

Die Gier nach O macht negativ, das Gegenteil positiv.

Um diese negative Natur der Potentialwerte der Metalle in der Flüssigkeit auch in der obigen Reihe hervortreten zu lassen, darf man nur den Nullpunkt des Pegels verrücken und wir wollen uns zu diesem Zwecke ein Ag denken, welches O weder annähme noch abgäbe und den Potentialwert desselben gegen das polierte Zn gleich + 12 in der obigen Reihe hätte. Zieht man also die Zahl 12 von den acht Zahlen der vorigen Reihe ab, und erweitert man dieselbe noch mit den aus den §§ 7 bis 10 entnehmbaren Werten für die mit O und H beladenen Edelmetalle, so kommt:

Au,O	Pt,O	Ag,O	Hg,O	Ag	Au	Pt	Ag,H
+ 8	+ 6 $\frac{3}{4}$	+ 1 $\frac{3}{4}$	- $\frac{1}{4}$	- $\frac{3}{4}$	- 1 $\frac{3}{8}$	- 1 $\frac{3}{8}$	- 2 $\frac{1}{4}$
Au,H	Hg	Cu	Hg,H	Pt,H	Fe	Pb	Zn
- 2 $\frac{1}{2}$	- 2 $\frac{1}{2}$	- 2 $\frac{1}{2}$	- 3 $\frac{1}{4}$	- 5 $\frac{1}{4}$	- 6 $\frac{3}{8}$	- 9 $\frac{1}{2}$	- 12.

Wegen der weiteren Ergebnisse darf auf die am Ende der einzelnen Paragraphe geschehenen Diskussionen hingewiesen werden.

Nachtrag bei der Korrektur: Zum Vergleiche unserer Reihe Seite 218 mit der von Hankel (Pogg. Ann. Bd. 126 und 131) angegebenen lassen wir diese noch folgen, so dass die Namen nach unserer Reihenfolge, die Zahlen aber nach Hankel angegeben sind:

Ag	Au	Pt	Hg	Cu	Fe	Pb	Zn
118	110	123	81	100	84	44	0.