

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Elektricität und Magnetismus

Winkelmann, Adolph August

1893

Berührungselektricität

worin B eine für jede Flüssigkeit bestimmte Constante ist, die etwas von der Wellenlänge abhängt. Für die Grösse B ergaben sich folgende Werthe, ausgedrückt in der Wellenlänge des Natriumlichts

Flüssigkeit	$B \cdot 10^6$
Schwefelkohlenstoff I.	32·798
„ II.	31·948
3 Vol. CS_2 + 1 Vol. Aether	27·252
1 Vol. CS_2 + 1 Vol. „	19·476
1 Vol. CS_2 + 5 Vol. „	4·422
Schweres Benzol (aus Steinkohlentheer)	4·460
Reines Benzol (aus Benzoësäure)	3·842
Leichtes Benzol	2·970
Terpentinöl	0·109
Rapsöl	— 2·273
Aether (frisch destillirt)	— 6·400
Aether (über gebranntem Marmor gestanden)	— 6·685
Schwefel in CS_2 gelöst ($19 \cdot 5 \frac{0}{0}$)	35·67

Also auch hier zeigten, wie bei KERR, Rapsöl und Aether negative Doppelbrechung¹⁾. GRAETZ.

Berührungselektricität.

Unter Berührungselektricität versteht man Elektricität, welche, im Gegensatz zur Reibungselektricität, bei der blossen Berührung verschiedenartiger Körper auftritt, wobei aber zunächst völlig dahingestellt bleibt, ob die Berührung die wirkliche Ursache der Elektricität, oder ob diese Ursache in irgend einem anderen, bei Gelegenheit der Berührung auftretenden Vorgange zu suchen sei.

VOLTA'scher Fundamentalversuch²⁾. Am leichtesten ist die Berührungselektricität bei guten Leitern, also bei den Metallen, nachzuweisen. Von den zahlreichen Arten, nach denen man den Versuch anstellen und von den verschiedenen Richtungen, nach welchen man ihn variiren kann, seien hier nur einige erwähnt. Man versieht zwei Metallplatten, von denen z. B. die eine aus Zink, die andere aus Kupfer besteht, mit isolirenden Handhaben, ergreift sie bei diesen und bringt ihre Oberflächen zur Berührung. Trennt man sie nunmehr wieder von einander, so erweisen sie sich als elektrisch, und zwar als entgegen-

¹⁾ Weitere Versuche darüber s. BLONDLOT, Compt. rend. 106. pag. 349. 1888.

²⁾ VOLTA, GREN, N. Journ. 2, pag. 144. 1795; 4, pag. 129. 1797; später von vielen Seiten bestätigt und variirt.

Auf die Geschichte dieser Entdeckung, an der bekanntlich neben VOLTA auch GALVANI einen gewissen Antheil hat, kann hier nicht eingegangen werden. Nur soviel sei bemerkt, dass bei den zuerst von GALVANI und bald darauf von VOLTA beobachteten Erscheinungen sowohl die thierische Elektricität als auch die Berührungselektricität wesentliche Rollen spielten; GALVANI gelang es, die Versuche so zu modificiren, dass die thierische Elektricität in den Vordergrund trat, und er ist daher als Begründer dieser Lehre zu betrachten; VOLTA andererseits stellte die Erscheinungen der Contact-Elektricität zuerst rein dar und verdient daher in diesem Gebiete den Ruhm des Entdeckers. Die betr. Abhandlung GALVANI's erschien 1791 in den Comment. Ac. Bonon. Schon vorher (1760) hatte übrigens SULZER beobachtet, dass Blei und Silber unter sich und mit der Zunge in Berührung gebracht einen eigenthümlichen Geschmack verursachen.

gesetzt elektrisch; in dem vorliegenden Falle z. B. zeigt sich das Zink positiv, das Kupfer negativ geladen. Um sich hiervon zu überzeugen, bedient man sich am besten eines Condensator-Elektroskops, indem man die zu untersuchende Zinkplatte an den Rand der auf ihrer Oberfläche lackirten Zinkplatte des Elektroskops, die zu untersuchende Kupferplatte an dessen Kupferplatte anlegt, die beiden Versuchsplatten alsdann nochmals mit einander zur Berührung bringt und wieder von einander abhebt, wiederum an die gleichartigen Condensatorplatten anlegt und dieses Verfahren eine Anzahl von Malen, die sich nach der Empfindlichkeit des Elektroskops richtet, wiederholt. Hebt man nun die obere Condensatorplatte ab, so divergiren die Goldblättchen und durch den Vergleich mit den Wirkungen einer geriebenen Glasstange kann man feststellen, dass das Zink positiv, das Kupfer negativ elektrisch geworden ist. Je häufiger man den Process wiederholt hatte, desto grösser ist natürlich die Divergenz der Goldblättchen, und zwar nimmt sie, wie PÉCLET¹⁾ beobachtete, anfangs proportional der Zahl der Berührungen, später aber langsamer zu, um sich schliesslich einem Grenzwerthe zu nähern; dieses Verhalten ist jedoch offenbar aus der Natur des Elektroskops zu erklären und hat mit den Untersuchungsplatten direkt gar nichts zu thun.

Man kann auch die eine der beiden Untersuchungsplatten nach Abnahme der lackirten Condensatorplatte direkt auf das Elektroskop schrauben und erhält dann schon nach einmaligem Auflegen und Abnehmen der andern Untersuchungsplatte einen Ausschlag. Eine noch weitere Vereinfachung endlich erreicht man dadurch, dass man die beiden lackirten Platten des Elektroskops selbst als Untersuchungsplatten benutzt, indem man, während ihre lackirten Flächen sich berühren, an zwei beliebige Punkte ihrer Rückflächen, die von Lack frei sind, die Enden eines gekrümmten Drahtes anlegt. Dass auch schon vor der Trennung der Untersuchungskörper, d. h. während sie sich berühren, Elektrizität vorhanden ist, zeigt folgender, ebenfalls schon von VOLTA angestellter Versuch: Man nimmt das Zinkende einer aus Zink und Kupfer gebildeten Stange in die ableitende Hand, berührt mit dem Kupferende die Kupferplatte eines Condensatorelektroskops und entfernt es wieder; nach dem Abheben der Zinkplatte erhält man negativen Ausschlag. Dieser Versuch ist aber viel schwieriger und verlangt ein empfindliches, von fremden Einflüssen möglichst freies Elektroskop; in manchen Fällen gelingt er sogar überhaupt nicht.

Statt durch ein Goldblatt-Elektroskop kann man die Berührungselektrizität auch mittelst einer aufgehängten elektrisirten Aluminiumnadel nachweisen, indem man die beiden Metalle in der Gestalt von halbringförmigen Streifen anwendet, an der einen Seite zur Berührung bringt (z. B. zusammenlöthet) und es so einrichtet, dass sie auf der andern Seite noch durch einen schmalen Spalt getrennt sind; bringt man dies System so unter die Nadel, dass der Spalt sich gerade unter ihr befindet und mit ihr parallel läuft, so wird die Nadel abgelenkt. Auch hier findet also die Wirkung während der Berührung der Metalle statt, aber gegenüber dem vorigen Versuch kommt in Betracht, dass sich die erzeugten Elektrizitäten wegen der Nähe der Enden hier stark anhäufen und darum eine verhältnissmässig kräftige Wirkung hervorrufen — eine Empfindlichkeit, welche ganz derjenigen des THOMSON'schen Quadrant-Elektrometers entspricht²⁾. Diese Anordnung ist daher auch am geeignetsten, um die viel schwächere Elektrizitäts-

1) PÉCLET, Ann. Ch. Phys. (3) 2, pag. 233. 1841.

2) W. THOMSON, Proc. Manch. Soc. 2, pag. 176. 1862.

entwicklung bei der Berührung von Nichtleitern festen Aggregatzustandes nachzuweisen; sie lässt beispielsweise erkennen, dass Glas positiv, Wachs negativ elektrisch wird. Endlich geben auch ein Leiter und ein Nichtleiter bei ihrem Kontakte Elektricität. Auf besondere dabei beobachtete Einzelheiten, wie die nach der Schmelzung und Wiedererstarrung einer Substanz in einem Gefässe anderer Substanz auftretende Elektricität kann nicht eingegangen werden.

Bisher war nur von festen Körpern die Rede. Es entsteht aber Berührungselektricität auch bei der Berührung fester Körper, insbesondere der Metalle, mit Flüssigkeiten, und man kann sie ganz analog nachweisen, indem man etwa auf die Metallplatte eines Elektroskops eine, mit einer Schicht der betreffenden Flüssigkeit benetzte oder auch mit einer durch die Flüssigkeit getränkten Tuchscheibe bedeckte Glasplatte bringt, die Metallplatte mit der Flüssigkeitsschicht durch einen isolirten Draht von gleichem Metall vorübergehend verbindet und die Glasplatte abhebt; oder auch indem man ein Gefäss mit der betreffenden Flüssigkeit einerseits mit der Erde, andererseits mit der Platte des Elektroskops verbindet, und zwar beider seits durch Drähte von dem Material dieser Metallplatte. In den meisten Flüssigkeiten wird die überwiegende Zahl der Metalle auf diese Weise negativ elektrisch, z. B. bei Anwendung reinen Wassers fast alle Metalle, nur in sehr starken Säuren werden sie meist positiv. Die Versuche sind, namentlich wenn es sich auch um Messungen handelt, sehr heikel, da es schwer ist, die zu untersuchende Elektricitätsquelle von anderen, gleichzeitig auftretenden zu trennen; und es hat sich herausgestellt, dass die meisten älteren Verfahrungsweisen mehr oder weniger der Strenge ermangeln. Noch schwerer aber ist es, mit Metall und Flüssigkeit den Versuch auszuführen, welcher genau dem erstbeschriebenen Fundamentalversuche entspricht, und bei welchen die, in ihren ganzen Oberflächen sich berührenden beiden Körper in der ganzen Ausdehnung dieser Flächen auch wieder von einander getrennt werden — Versuche, welche zwar schon VOLTA ebenfalls anstellte, deren Verlauf und Ergebnisse jedoch nach neueren Beobachtungen viel verwickelter und mannigfaltiger sind, als VOLTA fand. Schliesslich ist zu bemerken, dass gerade auf den Kontakt zwischen Metall und Flüssigkeit (oder Gas, s. w. u.) in Anbetracht seiner Wichtigkeit ebensowohl für die Theorie, als auch für die praktische Anwendung der Berührungselektricität noch wiederholt zurückzukommen sein wird.

Wenn sowohl Metall mit Metall, als auch Metall mit Flüssigkeit Kontakt-Elektricität liefern, so liegt der Schluss nahe, dass dies auch bei der Berührung verschiedenartiger Flüssigkeiten der Fall sein wird. Dieser Schluss ist durch die Beobachtungen von NOBILI¹⁾ und FECHNER²⁾ bestätigt worden. Elektroskopisch lässt sich die Erscheinung in den meisten Fällen kaum wahrnehmen, und auch der Nachweiss mittelst des erzeugten Stromes (s. w. u.) setzt grosse Vorsicht und Sorgfalt voraus. Man setzt in zwei mit einer und derselben Flüssigkeit, z. B. Kochsalzlösung, gefüllte Gefässe zwei ganz gleich beschaffene Platinplatten, überzeugt sich, indem man die Gefässe durch eine mit der Flüssigkeit gefüllte, gebogene Röhre und die Platten mit einem Galvanometer verbindet, von der Nichtexistenz eines elektrischen Stromes, und nimmt die genannte Röhre wieder weg. Durch ähnliche Röhren verbindet man die beiden Gefässe mit zwei anderen, welche, bis zu etwas geringerer Höhe, mit den beiden zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt sind. Verbindet man jetzt diese letzteren durch eine mit

1) NOBILI, Ann. chim. Phys. (2) 38, pag. 239. 1828.

2) FECHNER, POGG. Ann. 48, pag. I u. 225. 1839.

einer der beiden Flüssigkeiten gefüllte Röhre, so erhält man einen Ausschlag. Als Beispiele von Flüssigkeiten, welche diese Wirkung verhältnissmässig kräftig zeigen, seien Salpetersäure oder Schwefelsäure für das eine Gefäss, Kalilauge oder Ammoniak für das andere genannt. Ueber neuere Ermittlungen dieser Art s. w. u.

Endlich entsteht auch Elektricität, wenn Metalle mit Gasen in Berührung gebracht werden, wie dies namentlich von BUFF¹⁾ und GROVE²⁾ nachgewiesen worden ist. Ein Gefäss mit drei nach oben gerichteten Oeffnungen füllt man durch die mittelste theilweise mit verdünnter Schwefelsäure, setzt in die beiden andern Oeffnungen oben verschlossene, unten offene und in die Säure hineinragende Röhren ein, in denen an eingeschmolzenen Platindrähten platinirte Platinbleche herabhängen, und leitet endlich in die eine Röhre Wasserstoff, in die andere Sauerstoff ein. Verbindet man jetzt die äusseren Enden der Platindrähte mit einem Galvanometer, so erhält man einen Ausschlag, welcher anzeigt, dass das Platinblech im Wasserstoff positiv ist gegen das Platinblech im Sauerstoff. Aendert man den Versuch in der Weise ab, dass man entweder nur die eine Röhre mit Wasserstoff oder nur die andere mit Sauerstoff füllt, so erhält man im ersten Falle einen fast ebenso grossen Ausschlag wie vorhin, im zweiten Falle dagegen fast gar keinen, und hieraus folgt, dass Platin und Wasserstoff eine kräftige, Platin und Sauerstoff eine sehr schwache Elektricitätsentwicklung liefern; die erstere Versuchsart ist aber trotzdem vorzuziehen, weil bei der letzteren elektrolytische Einflüsse die Erscheinung rasch vergänglich machen. Ausser durch Wasserstoff wird Platin auch durch Chlor und ozonhaltigen Sauerstoff kräftig erregt, und ähnlich wie das Platin verhalten sich auch die übrigen Metalle³⁾.

Da sich gegen die Versuchsanordnung von BUFF und GROVE gewichtige Bedenken erheben lassen, hat neuerdings SCHULZE-BERGE⁴⁾ die Frage in direkterer Weise in Angriff genommen, indem er einen aus zwei gleichen Metallplatten gebildeten Condensator verschiedenen Einflüssen aussetzte, durch welche die anhaftenden Gasschichten qualitativ oder quantitativ geändert wurden, und indem er die entstandene elektrische Differenz durch Zufuhr einer entsprechenden, elektrometrisch gemessenen, äusseren Elektricitätsmenge wieder ausglich. Er fand u. A.: Unter der Glocke der Luftpumpe wurde die betreffende Platte gegen die andere Platte positiv, durch Ozon wurden Gold, Platin, Messing negativ gegen gleiche, mit Luft bedeckte Platten; durch Wasserstoff wurde Platin stark positiv, Gold fast gar nicht, Messing unbestimmt erregt; für die eigentliche Erregung zwischen Metallen und Gasen würde aus diesen indirekten Resultaten folgen, dass sich z. B. gegen Platin Ozon negativer, Wasserstoff positiver verhält als atmosphärische Luft⁵⁾.

Es fragt sich noch, von welchen wesentlichen, d. h. den Versuchskörpern selbst angehörigen und nicht durch die Zufälligkeiten der Versuchsanordnung bedingten Umständen die Stärke der Erregung abhängt. Es kommen hierbei, abgesehen von dem sobald ausführlich zu erörternden Einfluss des Materials,

¹⁾ BUFF, Lieb. Ann. 41. 1842.

²⁾ GROVE, Phil. Mag. (3) 14, pag. 129. 1839 (auch POGG. Ann. 47) und (3) 21, pag. 417. 1842 (auch POGG. Ann. 58); Phil. Trans. R. Soc. 1843 u. 1845 (auch POGG. Ann. Erg. Bd. 2).

³⁾ Vergl. auch KENDALL, Chem. News 49, pag. 49. 1883.

⁴⁾ SCHULZE-BERGE, Ueber die Elektricitäts-erregung beim Contact von Metallen und Gasen. In.-Diss. Berlin 1880.

⁵⁾ J. WRIGHT (Proc. Lond. Phys. Soc. 1889) schliesst aus gewissen Versuchen, dass auch durch die Berührung von Gasen mit Flüssigkeiten Elektricität erzeugt wird. (Isolirte Gefässe in denen eine chemische Reaction stattfindet, laden sich, wenn ein Gas erzeugt wird, sonst nicht).

namentlich die Grösse der sich berührenden Oberflächen, die Grösse der Körper selbst, ihre Gestalt, die Häufigkeit der Berührungen, die Zeitdauer der Berührungen, der Druck, unter welchem diese Berührung stattfindet, die oberflächliche Consistenz und Beschaffenheit, die etwa schon auf ihnen vorhandenen oder während der Berührung ihnen von aussen zugeführten Elektricitätsmengen u. a. m. in Betracht. In Bezug auf die meisten dieser Einflüsse verhalten sich nun, was übrigens leicht verständlich ist, die Leiter grade umgekehrt wie die Nichtleiter, und zwar in der Weise, dass bei letzteren diese Einflüsse vorhanden sind, bei ersteren aber nicht. Jede neue Berührung einer noch nicht berührten Stelle einer Ebonitplatte z. B. verstärkt die Ladung, stärkerer Druck bringt sie zu erhöhtem Ausdruck u. s. w. Dagegen liefern zwei bestimmte Metalle, z. B. Kupfer und Zink, eine Spannung, welche nahezu eine für diese Stoffe charakteristische Constante ist, oder mit anderen Worten, das Maximum der Wirkung, welches bei Nichtleitern nur unter den günstigsten Umständen auftritt, tritt bei Metallen stets auf, auch wenn etwa nur ein einziger Punkt des einen mit einem solchen des anderen, und selbst nur für kurze Zeit in Verbindung gebracht wird. Dagegen ist die Oberflächenbeschaffenheit und die Consistenz ein Einfluss, der sich auch bei Metallen in deutlichem Maasse zeigt, sehr deutlich z. B. in der Erscheinung, dass die Wirkung zwischen unedlen Metallen in nicht unerheblichem Maasse verschieden ausfällt, wenn man sie ein Mal in frischem Zustande, das andere Mal nach längerer Zeit untersucht; am deutlichsten aber dadurch, dass auch ein und dasselbe Metall in zwei verschiedenen Zuständen Kontaktelektricität liefert. So hat W. THOMSON¹⁾ gezeigt, dass, wenn man durch einen Trichter von Zink Zinkfeile gleiten lässt, das Elektroskop einen positiven oder negativen Ausschlag giebt, je nachdem man das Pulver auf seine Platte fallen lässt, oder aber den Trichter selbst an diese anlegt.

Allgemeine theoretische Vorstellungen. Aus der Gesamtheit dieser Erscheinungen kann man sich folgende theoretische Vorstellung²⁾ bilden. Bei der Berührung heterogener Körper tritt eine elektrische Verschiedenheit ein, derart, dass der eine Körper eine gewisse Menge positiver, der andere eine gleich grosse Menge negativer Elektricität aufweist. Diesen Vorgang veranschaulichen wir uns durch Annahme einer Kraft, welche in einer Anziehung der Körpertheilchen auf die Elektricitäten besteht, oder genauer gesagt, in dem Ueberschusse von Anziehung, die ein bestimmter Stoff auf positive über die, welche er auf negative Elektricität ausübt, oder umgekehrt. Bei Zink tritt der erstere, bei Kupfer der letztere Fall ein. Die Scheidung der Elektricitäten wächst ferner, wie sich zeigt, bis zu einem Maximum, welches für die Dauer der Berührung bestehen bleibt oder, wenn es gestört wird, sich sofort wieder herstellt. Man nennt die in Rede stehende Kraft die elektromotorische Kraft, ihre zur Beobachtung gelangende Wirkung aber die elektrische Differenz. Häufig werden auch beide Ausdrücke in gleicher Bedeutung gebraucht, und in derselben auch noch ein dritter, mit welchem an die Theorie der Elektrostatik angeknüpft wird. Durch den Uebergang positiver Elektricität auf den einen Körper, sowie negativer auf den anderen erhält nämlich jeder der beiden Körper eine gewisse Menge überschüssiger Elek-

¹⁾ W. THOMSON, Proc. R. Soc. 16, pag. 67. 1867. — Phil. Mag. (4) 34, pag. 391.

²⁾ Als Urheber dieser Theorie sind vorzugsweise FECHNER (Lehrb. d. Galv. u. in zahlreichen Abdlgn.) sowie von HELMHOLTZ, d. Erhaltung der Kraft, Berl. 1847, pag. 47 (auch Wiss. Abhdlgn. 1, pag. 48), zu nennen.

tricität der einen Art, und diese wird sich so anordnen, dass das Potential sowohl auf dem einen wie auf dem anderen Körper je einen constanten Werth annimmt; dieser Werth wird aber für die beiden Körper ein verschiedener sein, die Differenz der Werthe wird der elektrischen Differenz entsprechen, und man kann daher für diese auch die Bezeichnung Potentialdifferenz einführen. Die gedachte Vorstellung ist natürlich nur eine ideale, in Wirklichkeit wird der Potentialwerth nicht sprungweise, sondern stetig sich ändern; man wird aber auf Grund der Beobachtungsthatfachen annehmen dürfen, dass die elektromotorische Kraft nur bis zu einem gewissen, sehr geringen Abstände zu beiden Seiten der Berührungsfläche wirksam ist, und kommt dann zu dem Schluss, dass auch der Uebergang des Potentials von dem einen zum anderen Werthe innerhalb einer dünnen Schicht stattfinden wird. Die Potentialdifferenz zwischen zwei sich berührenden Metallen ist also eine ihnen eigenthümliche Constante, sie ist unabhängig von ihren Dimensionen und von den Potentialwerthen auf ihnen. Lädt man die eine Platte stärker, so lädt sich die andere von selbst entsprechend, verbindet man die eine mit der Erde, so lädt sich die andere bis zu einem der Potentialdifferenz gleichen Potentiale.

Die auf jedem der beiden Körper befindliche Elektricität besteht ferner, so lange die Berührung andauert, aus zwei wesentlich verschiedenen Theilen, der über die Berührungsfläche verbreiteten, durch die benachbarte, dem anderen Körper angehörige entgegengesetzte Elektricität gebundenen Elektricität und der über die ganze Oberfläche verbreiteten freien Elektricität. Da nun die Entfernung der sich bindenden Elektricitätsschichten von einander ausserordentlich klein ist — das System der beiden Körper stellt gewissermaassen einen Condensator mit isolirender Schicht von der Dicke null dar, — der Bindungscoefficient also nahezu gleich eins ist, so kann der über die Berührungsfläche verbreitete Betrag der an zweiter Stelle genannten freien Elektricität, und folglich, wenn nicht etwa die ganze Oberfläche sehr gross gegen die Berührungsfläche ist, auch der gesammte Betrag dieser freien Elektricität nur klein im Vergleich zur gebundenen Electricitätsmenge sein. Anders ausgedrückt, es wird die während der Berührung der Körper nach aussen nachweisbare Elektricität nur schwach sein, während man nach der Trennung der Körper, wodurch man auch die gebundene Elektricität frei macht, eine verhältnissmässig sehr starke Wirkung erhalten wird — ganz wie nach dem oben Gesagten die Thatfachen wenigstens qualitativ, zeigen. Quantitativ findet jedoch ein ausserordentlich grosser Unterschied statt. Unter den einfachsten Annahmen, die man machen kann und die natürlich ein ganz ungefähres Bild geben, liefert nämlich die Theorie des Condensators für Plattenform der Körper als theoretisches Maass für das Verhältniss beider Wirkungen das Verhältniss der Dicke der Doppelschicht, auf welche die elektromotorische Kraft beschränkt ist, zum $\frac{\pi}{8}$ -fachen des Radius der Platten. Eine derartige quantitative Vergleichung der freien mit der gebundenen Elektricität hat FECHNER auf indirektem Wege mit Hilfe der VOLTA'schen Säule (s. w. u.) ausgeführt und gefunden, dass bei Platten von 6 Centim. Radius das genannte Verhältniss etwa 1:700 ist; die theoretische Dicke der Doppelschicht würde hiernach rund 0.003 Centim. betragen. Das ist nun offenbar viel zu viel; v. HELMHOLTZ¹⁾ schätzt diese Dicke nach Milliontel

¹⁾ v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 7, pag. 337. 1879, auch Wiss. Abh. I, pag. 855. Wenn E die elektrische Differenz, R der Radius der (kreisförmig gedachten) Platten, e ihr Abstand (also die ideelle Dicke der Doppelschicht) und P das volle Potential nach der Trennung, so ist $P = \frac{1}{8} R E / e$, also für $R = 10$ Centim., $e = 0.000001$ Millim. das 40 millionenfache von E !

Millimeter. Aber selbst wenn wir sie äussersten Falles gleich 0001 Millim. setzen, müssen wir dem Gesagten zufolge immer noch schliessen, dass bei der Trennung der Platten die Elektricitäten sich grösstentheils wieder ausgleichen, und nur etwa der dreissigste Theil sich conserviren lässt. Bringt nun schon dieser kleine Theil die 700fache Wirkung wie im Zustande der Berührung zu Wege, so folgt, dass man, wenn man die Trennung ganz ohne Verlust bewerkstelligen könnte, die Wirkung bis zum 20000fachen und noch weiter steigern könnte — bis zu einer Wirkung, die sich z. B. in Funken von kolossaler Länge kundgeben würde.

Spannungsreihen. Die bei der Berührung zweier heterogener Körper auftretende elektrische Differenz ist ihrem Betrage nach von der Natur dieser Körper abhängig, und man könnte hiernach alle Combinationen aller beliebigen Körper zu je zweien sammt und sonders in eine einzige Reihe ordnen, derart dass die erste Combination diejenige ist, welche von allen untersuchten die grösste Differenz giebt, jede folgende Combination aber durch eine gegen die nächstvorhergehende kleinere Differenz charakterisirt ist. Diese Reihe würde aber natürlich sehr umfangreich und, da ein und derselbe Stoff an den verschiedensten Stellen der Reihe vorkommen würde, sehr wenig übersichtlich werden. Es liegt daher nahe, zu versuchen, ob man nicht aus dieser Reihe eine andere ableiten kann, deren Glieder die einzelnen Stoffe selbst sind, und die so beschaffen ist, dass irgend einer dieser Stoffe durch Berührung mit irgend einem ihm in der Reihe folgenden Stoffe positiv, durch Berührung mit irgend einem der ihm vorangehenden Stoffe dagegen negativ elektrisch wird, und dass die elektrische Differenz der beiden zur Berührung gebrachten Stoffe desto grösser ausfällt, je weiter diese beiden Stoffe in der Reihe auseinander liegen. Man könnte alsdann denselben Schritt auch hinsichtlich der Zahlenwerthe der elektrisch Erregbarkeit thun, also von den direkt ermittelten Zahlenwerthen der elektrischen Differenzen der Combinationen zu den Zahlenwerthen der specifischen Constanten der einzelnen Körper übergehen, oder mit anderen Worten, man könnte in jedem einzelnen Falle die Funktion $F(1,2)$, durch welche die elektrische Differenz der beiden Körper 1 und 2 dargestellt wird, auf die Form $f(1) - f(2)$ zurückführen, wobei in sämmtlichen specifischen Constanten der Körper nur eine und dieselbe additive Constante willkürlich bliebe. Die einzige weitere Voraussetzung, welche hierbei zu machen wäre, würde die sein, dass, wenn man drei beliebige Stoffe zu den drei Combinationen, welche sie liefern, anordnet und deren elektrische Differenzen bestimmt, die Gleichung $F(1,3) = F(1,2) + F(2,3)$ erfüllt wird. Es müsste sich das besonders deutlich in der Wahrnehmung zeigen, dass die elektrische Differenz zweier Körper dieselbe ist, gleichviel ob man sie direkt mit einander in Contact bringt, oder aber beliebig viele Zwischenkörper einschaltet. Sowohl die Beobachtung über die Reihenfolge der Stoffe als auch weiterhin die Messungen haben nun ergeben, dass die gedachte Darstellung und somit die Aufstellung einer alle Stoffe umfassenden Reihe und die Angabe von Constanten, welche die Stoffe allgemein charakterisiren, nicht möglich ist, dass man sich vielmehr auf die Bildung derartiger Reihen für bestimmte Gruppen von Körpern beschränken muss. Wählt man z. B. als die drei beliebigen Stoffe Zink, käufliche Salpetersäure, Kupfer, so findet man, dass Zink negativ ist gegen die Salpetersäure, diese negativ gegen das Kupfer und trotzdem das Zink nicht, wie zu erwarten wäre, stark negativ, sondern im Gegentheil stark positiv gegen das Kupfer, sodass also nicht einmal das Vorzeichen stimmt. Nimmt man dagegen Zink, Kupfer und Platin, so findet man Zink positiv gegen Kupfer, dieses positiv gegen Platin und entsprechend das Zink stark positiv gegen Platin.

Eine der Gruppen von Stoffen, welche sich in eine Spannungsreihe ordnen lassen, bilden die Metalle mit Anschluss einiger ihrer Superoxyde und Schwefelverbindungen. Man kann diese Körper mit VOLTA als Leiter erster Klasse bezeichnen, im Gegensatz zu den Leitern zweiter Klasse, zu denen alle übrigen Stoffe gehören. Spannungsreihen für die Leiter erster Klasse sind namentlich von VOLTA, SEEBECK, PÉCLET, MUNK, PFAFF¹⁾ aufgestellt worden; sie stimmen im allgemeinen gut miteinander überein, einzelne Verschiedenheiten erklären sich durch die Geringfügigkeit der betreffenden elektrischen Differenzen, durch chemische Unreinheit, durch die Politur der Oberfläche u. s. w., die Temperatur scheint keinen Einfluss auf die Reihenfolge zu haben, vorausgesetzt, dass in jedem Falle beide Körper die gleiche Temperatur haben. Durch Vereinigung der genannten Reihen erhält man mit Rücksicht auf die Zuverlässigkeit der einzelnen Beobachtungen folgende, von positiv zu negativ geordnete

Spannungsreihe der Leiter erster Klasse.

+			
Aluminium	Wismuth	Kupfer	Platin
Zink	Neusilber	Silber	Palladium
Zinn	Messing	Gold	Schwefelkies
Cadmium	Quecksilber	Kohle	Braunstein
Blei	Eisen	Uran	Bleisuperoxyd
Antimon	Stahl	Tellur	—

Von Interesse ist es, diese Reihe mit derjenigen zu vergleichen, in welche sich die Metalle ordnen hinsichtlich ihrer Erregung durch Reibung; diese Reihe ist bekanntlich gerade für Metalle nicht leicht zu ermitteln, zumal sie von der Natur des Reibstoffes beeinflusst wird; am charakteristischsten dürfte die folgende Reihe sein, welche GAUGAIN²⁾ durch Reiben mit einer Mischung von Schwefel und Guttapercha erhalten hat (die durch Klammern verbundenen Stoffe verhalten sich annähernd gleich):

Aluminium	Blei	{ Kupfer	{ Quecksilber
{ Cadmium	{ Eisen	{ Wismuth	{ Gold
{ Zink	{ Zinn	Antimon	Palladium
		Silber	
		Platin	

Wesentlich anders ordnen sich die Metalle und übrigen Leiter erster Klasse an, wenn man aus ihnen eine Reihe bildet mit der Eigenschaft, dass durch Berührung mit einer und derselben Flüssigkeit der zuerststehende Körper am stärksten positiv, der nächste schwächer, einer der späteren bereits negativ und der letzte am stärksten negativ erregt wird. Man kann diese Reihen, obgleich sie offenbar eine ganz andere Bedeutung als die obigen haben, als Spannungsreihen der Metalle mit Flüssigkeiten (richtiger als Spannungsreihen der Leiter erster Klasse mit solchen zweiter Klasse) bezeichnen (nicht zu verwechseln mit den Spannungsreihen der Metalle in Flüssigkeiten, s. w. u.); für jede Flüssigkeit erhält man dabei eine theilweise abweichende Anordnung, und sogar bei Anwendung einer und derselben Flüssigkeit macht es nicht selten etwas aus, in welcher Concentration u. s. w. man sie benutzt; in Einzelheiten weichen die von verschiedenen

¹⁾ VOLTA, GILB. Ann. 10, pag. 421. 1802. — SEEBECK, Abh. Berl. Ak. 1822, pag. 295. — PÉCLET, Ann. Ch. Phys. (3) 2, pag. 243. 1841. — MUNK AF ROSENSCHÖLD, POGG. Ann. 35, pag. 55. 1835. — PFAFF, POGG. Ann. 51, pag. 209. 1840.

²⁾ GAUGAIN, Compt. Rend. 59, pag. 493. 1864.

Beobachtern gefundenen Reihenfolgen überhaupt zuweilen ab, und auch auf die folgenden Angaben kann man sich daher nur im grossen und ganzen verlassen.

Spannungsreihen der Metalle u. s. w. mit Flüssigkeiten.

Aetzkali	(+ fehlt)	0	Ag	Stl ¹⁾	Pt	Au	Cu	Pb	Sb	Zn	Sn	—	
Ammoniak	„	„	Cu	Fe	Ag	Pb	Sn	Zn	—				
Schwefelsäure	+	Pb	Ag	Au	Pt	Cu	Fe	0	Zn	Sn	Sb	—	
Salpetersäure	+	Stl	Pt	Au	Pb	Sn	Cu	0	Zn	Sb	Fe	—	
Salzsäure	+	Stl	Pt	Au	Ag	Sb	0	Cu	Pb	Sn	Zn	—	
Zinnchlorür	+	Zn	0	Sn	Pb	Fe	Stl	Bi	Cu	Sb	Ag	Au	Pt—
Zinnchlorid	+	Zn	0	Pb	Bi	Cu	Sb	Ag	Au	Pt	Stl	—	
Eisenchlorid	+	Pb	Au	Pt	Sn	Sb	Zn	Stl	Ag	Bi	Cu	0	
Salpeters. Silberoxyd	+	Zn	Sn	Pb	Stl	Bi	Cu	Sb	Ag	0	Pt	Au	—
Schwefels. Kupferoxyd	+	Zn	Sn	Pb	Fe	Bi	Cu	Sb	Ag	0	Pt	Au	—
„ Zink	+	Sb	0	Pt	Au	Ag	Cu	Bi	Fe	Pb	Sn	Zn	—
„ Eisenoxydul	+	Sn	Pb	0	Pt	Au	Cu	Ag	Sb	Bi	Fe	Zn	—
Jodkalium	+	Sn	Bi	0	Pt	Au	Cu	Fe	Pb	Zn	Ag	Sb	—
Salmiak	+	Sn	Pb	Bi	Sb	Cu	Fe	Ag	0	Au	Zn	Pb	—

Bei Wasser, welches deshalb in die Tabelle nicht mit aufgenommen ist, kommt es ganz wesentlich auf seine Reinheit an, da schon eine geringfügige Ansäuerung oder Lösungsmenge eines Salzes das Bild vollständig umgestaltet. In ganz reinem Wasser werden alle Metalle negativ, Platin sehr schwach, Zink verhältnissmässig stark.

Ein Körper, dessen elektrische Stellung in vielen Fragen von Wichtigkeit ist, ist übrigens die Erde. Manches hierüber lässt sich natürlich nur von Fall zu Fall entscheiden; allgemein jedoch soviel, dass die Erde ein Leiter zweiter Klasse ist und dass alle Metalle in Berührung mit ihr negativ werden.

Die wesentliche Wahrnehmung, welche man an diesen Reihen macht ist die, dass die Anordnung der Metalle, weit entfernt derjenigen bei ihrer gegenseitigen Berührung zu entsprechen, im allgemeinen eher die umgekehrte ist; so steht z. B. Zink dort nahe dem positiven, hier nahe dem negativen Ende, umgekehrt verhält es sich in den meisten Fällen bei Platin. Eine gewisse Analogie findet sich nur bei den Metallsalzen, indem z. B. die Zinksalze fast alle Metalle negativ, die Kupfersalze fast alle positiv machen; aber auch hier ist es wieder überraschend, dass schwefelsaures Zink von allen Metallen gerade das Zink selbst am stärksten negativ erregt. Auch die Anordnung bei verschiedenen Flüssigkeiten ist in manchen Hinsichten eine genau entgegengesetzte, wie denn z. B. Antimon einmal am negativen, ein anderes Mal am positiven Ende der Skala steht, während es sonst eine Mittelstellung einnimmt.

In reciproker Weise könnte man auch die Flüssigkeiten in Reihen ordnen, welche angeben, in welchem Sinne und in welchem Grade sie bei der Berührung mit einem bestimmten Leiter erster Klasse elektrisch erregt werden. Diese Reihen bieten aber ein geringeres Interesse dar und mögen hier übergangen werden.

Dagegen ist von besonderer Wichtigkeit eine dritte Art von Spannungsreihen der Metalle, welche freilich nicht mehr von dem einfachen VOLTA'schen Versuch sich ableiten. Während nämlich bei diesem Versuche nur zwei Stoffe zur Berührung gebracht werden, werden hier drei Stoffe, von denen jeder die

¹⁾ bedeutet Stahl.

beiden anderen berührt, zu einem Kreise vereinigt; dieser Fall wird bekanntlich dann von Wichtigkeit, wenn einer der drei Körper eine Flüssigkeit ist. An dieser Stelle ist dabei zunächst lediglich die Frage zu beantworten, wie sich die Erregung zweier Metalle gestaltet, welche sich in der gedachten Weise einerseits berühren, andererseits in eine und dieselbe Flüssigkeit tauchen. Damit erhält man die folgenden

Spannungsreihen der Metalle in Flüssigkeiten.

Wasser	+	Zn	Pb	Sn	Fe	Sb	Bi	Cu	Ag	Au	—					
Verd. Schwefelsäure	+	Zn	Cd	Fe	Sn	Pb	Al	Ni	Sb	Bi	Cu	Ag	Pt	—		
„ Salpetersäure	+	Zn	Cd	Pb	Sn	Fe	Ni	Bi	Sb	Cu	Ag	—				
Conc. „ „	+	Cd	Zn	Pb	Sn	Fe	Bi	Cu	Sb	Ag	Ni	—				
Cyankalium	+	Zn	Cu	Cd	Sn	Ag	Ni	Sb	Pb	Hg	Pd	Bi	Fe	Pt	C	—

Es ist jedoch zu bemerken, dass man hierbei die Metalle gleichzeitig in die Flüssigkeit tauchen und möglichst rasch beobachten muss, da sonst wesentliche Veränderungen eintreten. Diese Reihen zeigen eine fast vollständige Uebereinstimmung sowohl unter einander, als auch mit der eigentlichen Spannungsreihe der Metalle, das Zink steht meist an erster, Platin, Gold, Silber, Kohle meist an einer der letzten Stellen. Es ist dies auch nach dem Vorausgegangenen leicht verständlich; das Zink ist nämlich z. B. gegen Kupfer stark positiv, gegen die Flüssigkeit stark negativ, d. h. es empfängt von dem Kupfer positive Elektrizität und giebt negative an es ab; von der Flüssigkeit, d. h. von der anderen Seite, empfängt es aber selbst negative Elektrizität, die es nun, als ob es seine eigene wäre, ebenfalls an das Kupfer weiter geben wird; d. h. dadurch, dass das Zink in Flüssigkeit taucht, steigert sich sein positiver Gegensatz zum Kupfer; dem steht nun freilich, wie man leicht verfolgen kann, andererseits eine Abschwächung gegenüber, da auch das Kupfer in die Flüssigkeit taucht und durch sie negativ erregt wird; nun ist aber dieser Gegeneinfluss der geringere, und es folgt somit, dass die Spannungsreihe dieselbe bleibt und nur noch ausgesprochenen Charakter erhält. Ausnahmen kommen jedoch nicht selten vor, wie denn z. B. in der letzten Reihe Zink und Kupfer unmittelbar auf einander folgen, ihr elektrischer Gegensatz also grösstentheils verwischt erscheint.

Die Flüssigkeiten lassen sich nicht nur mit den Metallen, sondern, wie schon FECHNER¹⁾ beobachtete, selbst nicht einmal untereinander in eine einzige gemeinschaftliche Spannungsreihe ordnen. Wohl aber kann man beschränkte Reihen aufstellen, und zwar sowohl solche, welche die Flüssigkeiten ordnen nach Sinn und Stärke ihrer Erregung durch eine bestimmte Flüssigkeit (was natürlich immer möglich ist), oder aber solche, welche eine beschränkte Anzahl von Flüssigkeiten nach dem Vorzeichen und der Grösse ihrer elektrischen Differenzen gegen einander ordnen. Im ersten Falle erhält man z. B. folgende Reihen:

gegen Salpetersäure:

— Lösung von Kochsalz, Salmiak, Kali, Zinkvitriol, Kupfervitriol, Salpeter, Glaubersalz 0, Schwefelsäure +

gegen Schwefelsäure:

— Kochsalz, Salmiak, Kupfervitriol, Salpeter, Glaubersalz,

gegen Salzsäure:

— Kochsalz, Salmiak, Kali, Salpeter 0, Schwefelsäure.

Mit der zweitgenannten Frage haben sich zahlreiche Physiker, namentlich

¹⁾ FECHNER, POGG. Ann. 48, pag. 225. 1839.

WILD, BRANLY, L. SCHMIDT, PAALZOW, WORM MÜLLER¹⁾ beschäftigt und eine Reihe von Gesetzen aufgestellt, die jedoch selbst in dem beschränkten Bereiche ihrer Giltigkeit einzelne Ausnahmen erleiden. Es ordnen sich z. B. die meisten, aber nicht alle neutralen schwefelsauren Salze untereinander in eine Spannungsreihe ein, ähnliche Reihen kann man aus salpetersauren Salzen, den Haloidsalzen und den Chlormetallen bilden, und zwar stimmen die betreffenden Reihen meist mit denen der entsprechenden Metalle überein. Letzterer Umstand hat insofern noch ein besonderes Interesse, als man, freilich in nicht völlig einwurfsfreier Weise, Metalle, die man direkt nicht oder nur schwer untersuchen kann, auf Grund ihres Verhaltens in ihren Salzen auch in die Spannungsreihe der freien Metalle einordnen kann; man findet dabei etwa folgende Reihe:



Bei der Berührung zwischen Säuren und Alkalien wird stets die Säure positiv, das Alkali negativ; in der Mitte zwischen beiden steht das betreffende Salz, d. h. es wird negativ bei der Berührung mit der Säure, positiv mit dem Alkali, mit anderen Worten: es verhält sich gegen die Säure, wie das Alkali, das es enthält, gegen das Alkali, wie die Säure, die es enthält — ein Verhalten, das man leicht verständlich finden wird.

Was endlich die Gase und Dämpfe betrifft, so kann man diese, wie GROVE²⁾ gezeigt hat, im Gegensatz zu den Flüssigkeiten, in eine Reihe ordnen, welcher die verschiedenartigsten untersuchten Gase angehören; noch mehr, in dieser Reihe nehmen auch die Metalle ganz bestimmte Plätze ein, und zwar nicht lauter verschiedene, sondern nur deren zwei, indem nämlich alle das Wasser zersetzenden Metalle, wie Zink, Blei u. s. w. an der Spitze, dagegen die Metalle, welche das Wasser für sich nicht zersetzen, z. B. Platin, Gold u. s. w. in der Mitte der Skala stehen. Diese selbst aber ist folgende:

Wasserzersetzende Metalle	Alkohol Aether	Wasser nicht zersetzende Metalle	Superoxyde Jod
Wasserstoff	Oelbildendes Gas	Stickstoff	Brom
Kohlenoxyd	Aetherische Oele	Kohlensäure	Chlor
Phosphor	Kampfer	Stickoxyd	
Schwefel			

Messung der elektrischen Differenz. Wir kommen nun zum quantitativen Theil unserer Betrachtungen, d. h. zu Messungen der elektrischen Differenzen zwischen Metallen, zwischen Metallen und Flüssigkeiten und zwischen Flüssigkeiten. Aus der grossen Reihe älterer Bestimmungen dieser Art können hier nur sehr wenige herausgegriffen werden, was um so mehr genügen wird, als sich neuerdings die Erkenntniss Bahn gebrochen hat, dass alle diese Messungen in Folge mangelnder Elimination fremder Einflüsse mehr oder weniger ungenau ausgefallen sind. Jedoch dürfte es, wenigstens hinsichtlich der Metalle unter einander entschieden zu viel sein zu sagen, dass jene Zahlen überhaupt unbrauchbar seien. Nachdem schon VOLTA u. A. einige bezügliche Versuche ausgeführt hatten, war es R. KOHLRAUSCH³⁾, welcher systematische Messungen von grösserer Zuverlässigkeit unternahm, und zwar an Metallen. Dieselben werden in Gestalt

¹⁾ WILD, POGG. Ann. 103, pag. 353. 1858. — BRANLY, Ann. scient. Ecole norm. (2) 2, pag. 227. — L. SCHMIDT, POGG. Ann. 109, pag. 106. 1860. — PAALZOW, POGG. Ann. Jubelbd., pag. 643. 1874. — WORM MÜLLER, In.-Diss. Leipz. 1869.

²⁾ GROVE, a. a. O. (pag. 109).

³⁾ R. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 82, pag. 1. 1851; 88, pag. 465. 1853.

zweier Platten vertikal und parallel einander gegenüber gestellt und so montirt, dass man ihre Entfernung verändern, auf der Fussplatte des Apparates ablesen, sich von der Constanz derselben über die ganze Ausdehnung der Platten, d. h. von der Genauigkeit des Parallelismus überzeugen und ihn event. durch Drehung exakt herstellen kann. Man macht nun hintereinander drei Versuche bei genau gleichem Abstände der Platten, indem man die beiden Platten erstens durch einen einfachen Draht, zweitens durch Drähte und ein eingeschaltetes DANIELL'sches Element (s. w. u.), drittens in derselben Weise, aber mit umgekehrter Einschaltung des Elementes verbindet und in jedem dieser drei Fälle nach Aufhebung der betreffenden Verbindung und genügend weiter Entfernung der Platten den Ausschlag untersucht, den die eine der beiden Platten bei einem DELLMANN'schen Elektrometer hervorruft. Die Einschaltung des DANIELL'schen Elementes dient hierbei dazu, die Messungen auf ein bestimmtes, für alle Plattenpaare gleiches Maass zu reduciren, und man kann überdies die Versuche leicht derartig anordnen und wiederholen, dass die geringe Inconstanz jenes Elementes dabei keinen in Betracht kommenden Fehler erzeugt. Sind $\alpha \beta \gamma$ die drei Ausschläge, δV die Potentialdifferenz der beiden Metalle und D die elektromotorische Kraft des DANIELL'schen Elementes, so erhält man:

$$\delta V = 2 \frac{\alpha}{\beta + \gamma} D,$$

und zur Controlle dient die Beziehung

$$2\alpha = \beta - \gamma;$$

führt man jetzt dieselbe Versuchsreihe mit einer anderen Combination zweier Metalle aus, so erhält man eine analoge Gleichung, kann D eliminiren und alle Potentialdifferenzen durch eine bestimmte, z. B. die zwischen Zink und Kupfer gleich 100 gesetzt, ausdrücken. Die von KOHLRAUSCH an sorgfältig gereinigten Metallen erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle angegeben; bei den Combinationen aus Eisen und einem zweiten Metall sind ausser den beobachteten auch diejenigen Zahlen hinzugefügt, welche sich durch Differenzenbildung aus den Zahlen für Zink und ein zweites Metall ergeben.

Metalle	δV	Metalle	δV beob.	δV ber.
Zink — Kupfer	100	Eisen — Kupfer	32	25
Zink — Gold	115	Eisen — Platin	32	32
Zink — Silber	109	Eisen — Gold	40	38
Zink — Platin	123	Eisen — Silber	30	31
Zink — Eisen	75			

Die Uebereinstimmung ist, wie man sieht, bis auf den Fall Eisen—Kupfer eine sehr befriedigende. Die Metalle verhalten sich also in der That so, wie es oben hypothetisch dargestellt wurde, d. h. man darf ihre elektrischen Differenzen nach Belieben addiren und subtrahiren; man nennt dieses Gesetz häufig das VOLTA'sche Spannungsgesetz.

Die Messungen von HANKEL¹⁾ wurden in ähnlicher Weise ausgeführt, nur standen die Platten sich horizontal gegenüber, die Einschaltung eines Elementes ist umgangen, die Messung erfolgt mittelst eines HANKEL'schen Goldblattelektrometers, die sinnreichen Einzelheiten des Verfahrens lassen sich in Kürze nicht wiedergeben. Die Resultate sind folgende. Zunächst ergeben sich für Zink in Verbindung mit 14 anderen Metallen die diesen letzteren beige-schriebenen Differenzen:

¹⁾ HANKEL, *Abb. Sächs. Ges.* (6), pag. 1 (1861); u. 7, pag. 585 (1865); auch *POGG. Ann.* 115, pag. 57 u. 126, pag. 286.

Aluminium . . .	- 25	Wismuth	72	Palladium	115
Zinn	+ 23	Quecksilber	81	Silber	118
Cadmium	24	Eisen	84	Kohle	122
Blei	44	Kupfer	100	Platin	123
Antimon	69	Gold	110		

Sodann kann man hieraus die Spannungsreihe quantitativ darstellen:

Al	Zn	Sn	Cd	Pb	Sb	Bi	Hg
25	23	1	20	25	3	9	
Hg	Fe	Cu	Au	Pd	Ag	C	Pt
3	16	10	5	3	4	1	

Endlich kann man hieraus, indem man Kupfer gleich 100, also Zink gleich 200 setzt, die spezifischen Erregungsconstanten der Stoffe berechnen. Die auf diese Weise sich ergebenden Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt, und zwar nicht bloss für frische, sondern auch für solche Metalle, welche kürzere oder längere Zeit, nachdem sie gefeilt oder polirt worden waren, der Luft ausgesetzt waren; die Veränderungen, welche die Zahlen dabei erfahren, sind hiernach nicht unbedeutliche, am stärksten sind sie bei Aluminium und Quecksilber, am geringsten bei Silber und Gold, bei der nichtmetallischen Kohle fehlt sie ganz.

Metall	frisch	nach 7 Tagen	nach 2 Monaten	Differenz
Aluminium	225	165	140	85
Zink	200	—	157	43
Zinn	177	164	152	25
Cadmium	175	164	139	36
Blei	156	135	151	21
Antimon	131	121	113	18
Wismuth	128	110	106	22
Neusilber	125	—	105	20
Messing	122	—	—	—
Quecksilber	119	60	—	59
Eisen	116	100	95	21
Stahl	112	—	93	19
Kupfer	100	86	—	14
Gold	90	81	—	9
Palladium	85	—	—	—
Silber	82	70	82	12
Kohle	78	78	—	0
Platin	77	—	—	—

Einen etwas andern Gang verfolgt die Methode von AYRTON und PERRY¹⁾. Ueber jede der beiden horizontal und getrennt neben einander liegenden Platten wird eine isolirte Hilfsplatte aus Messing gebracht und mit je einem der Quadranten eines Elektrometers verbunden, dessen Nadel auf hohem Potential gehalten wird. Verbindet man die unteren Platten leitend mit einander und ebenso die oberen miteinander, so erhält man die Nulllage der Nadel; unterbricht man jetzt die Verbindung zwischen den oberen und dreht das System der unteren so, dass die Plattenpaare umgekehrt übereinander zu liegen kommen, so erhält man eine der gesuchten Potentialdifferenz proportionale Ablenkung der Nadel. Auf diese Weise wurden die folgenden Differenzen gefunden; bezogen sind die-

¹⁾ AYRTON und PERRY, Proc. R. Soc. 27, pag. 196. 1878. — Trans. R. Soc. 1880, pag. 1.

selben nicht, wie bei HANKEL, auf die Combination Zink — Kupfer = 100, sondern auf die absolute elektromagnetische Einheit, d. h. auf diejenige Potentialdifferenz, welche in einem 1 cm langen Leiter im magnetischen Felde von der Intensität 1 bei einer Geschwindigkeit der inducirenden Bewegung von 1 cm/1 sec inducirt werden würde; oder vielmehr, da diese Grösse ausserordentlich klein ist, auf das 100 000 000fache derselben als Einheit — eine Grösse, die man bekanntlich als Volt bezeichnet (s. hierüber w. u.).

Elektrische Differenzen in Volts.

	C	Pt	Cu	Messing	Fe	Sn	Pb	Zn	Zn amalg.
C	0	0·113	0·370	0·414	0·485	0·795	0·858	1·096	1·208
Pt		0	0·238	0·287	0·369	0·690	0·771	0·981	1·125
Cu			0	0·087	0·146	0·456	0·542	0·750	0·894
Messing				0	0·064	0·372	0·472	0·679	0·822
Fe					0	0·313	0·401	0·600	0·744
Sn						0	0·099	0·281	0·463
Pb							0	0·210	0·357
Zn								0	0·144
Zn amalg.									0

Messungen mit dem Plattenelektrometer und eigenthümlicher Versuchsanordnung hat EDELMANN¹⁾ angestellt; seine Zahlen weichen aber von allen sonst gefundenen sehr erheblich ab (Cu - Zn = 0·493; Cu - Fe = 0·333; Fe - Zn = 0·175, bezogen auf das DANIELL'sche Element).

Von PELLAT rühren zwei gänzlich verschiedene Methoden her. Die eine²⁾ ist eine Modification der Methode von KOHLRAUSCH, indem statt der festen elektromotorischen Kraft, nämlich des DANIELL'schen Elementes, eine veränderliche, nämlich ein stromdurchflossener Draht mit beweglichem Contact eingeschaltet und dieser Contact so regulirt wird, dass gerade Compensation zwischen der Contactdifferenz der Platten und der Potentialdifferenz an den Enden des Drahtes eintritt; man hat also jedes Mal nur einen einzigen Versuch auszuführen und geniesst alle Vortheile einer Nullmethode, insbesondere die Unabhängigkeit von der Graduierung des Elektrometers und die Ueberflüssigkeit der Messung des Plattenabstandes. Von den Resultaten seien die folgenden Zahlen angeführt, welche die Differenzen verschiedener Metalle gegen Gold, also (durch ihre Differenzen) auch ersterer unter einander in Volts darstellen und zwar einmal in kaum gehärtetem, das andere Mal in dem durch Reiben mit Schmirgelpapier gehärteten Zustand; in letzterem sind, wie man sieht, die Zahlen stets, und zwar zum Theil recht beträchtlich, grösser. Ausserdem sei darauf hingewiesen, wie klein die Kräfte zwischen den drei edlen Metallen sind.

Differenzen gegen Gold.

	Zn	Pb	Sn	Sb	Ni	Bi	Stahl
weich . . .	0·85	0·70	0·60	0·44	0·38	0·36	0·29
hart . . .	1·08	0·77	0·73	0·49	0·45	0·48	0·44
	Fe	Messing	Cu	Pt	Au	Ag	
weich . . .	0·29	0·29	0·14	— 0·03	— 0·04	— 0·06	
hart . . .	0·38	0·37	0·22	+ 0·06	+ 0·07	+ 0·04.	

¹⁾ EDELMANN, Rep. der Phys. 16, pag. 466. 1880.

²⁾ PELLAT, Compt. rend. 90, pag. 990. 1880; J. de Phys. 9, pag. 145. 1880; und 10, pag. 68. 1881; Thèse de docteur, Paris 1881.

Differenzen unter einander (in $\frac{1}{100}$ Volts).

a) der weichen Metalle.

	Pb	Sn	Sb	Ni	Bi	Stahl	Fe	Messing	Cu	Pt	Au	Ag
Zn	15	25	41	47	49	56	56	56	71	88	89	91
Pb	0	10	26	32	34	41	41	41	56	73	74	76
Sn	—	0	16	22	24	31	31	31	46	63	64	66
Sb	—	—	0	6	8	15	15	15	30	47	48	50
Ni	—	—	—	0	2	9	9	9	24	41	42	44
Bi	—	—	—	—	0	7	7	7	22	39	40	42
Stahl	—	—	—	—	—	0	0	0	15	32	33	35
Fe	—	—	—	—	—	—	0	0	15	32	33	35
Messing	—	—	—	—	—	—	—	0	15	32	33	35
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	0	17	18	20
Pt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	1	3
Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	2
Ag	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0

b) der harten Metalle.

	Pb	Sn	Sb	Ni	Bi	Stahl	Fe	Messing	Cu	Pt	Au	Ag
Zn	31	35	59	63	60	64	70	71	86	102	101	104
Pb	0	4	28	32	29	33	39	40	55	71	70	73
Sn	—	0	24	28	25	29	35	36	51	67	66	69
Sb	—	—	0	4	1	5	11	12	27	43	42	45
Ni	—	—	—	0	—3	1	7	8	23	39	38	41
Bi	—	—	—	—	0	4	10	11	26	32	41	44
Stahl	—	—	—	—	—	0	6	7	22	38	37	40
Fe	—	—	—	—	—	—	0	1	16	32	31	34
Messing	—	—	—	—	—	—	—	0	15	31	30	33
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	0	16	15	18
Pt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—1	2
Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	3
Ag	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0

Bei dieser Methode misst man ebenso wie bei allen früheren die scheinbare Potentialdifferenz der Metalle, nicht die wahre, und zwar einmal wegen der durch die mechanische Behandlung gebildeten Oberflächenschichten und zweitens wegen der in den Beobachtungen mit enthaltenen Wirkungen zwischen den Metallen und den sie umgebenden Gashüllen. In der That sind Härtung (s. o.), Temperaturerhöhung (Kupfer, Eisen, Zink werden positiver) und Aenderung des Gasdrucks von nicht unbeträchtlichem Einfluss auf die Erscheinung; bei Abnahme des Drucks nimmt in allen Gasen die Differenz zu, am stärksten beim Sauerstoff. Da alle diese Einflüsse sich in verwickelter Weise combiniren, darf man die obigen Zahlen, wenigstens bis auf weitere Bestätigung (s. u.), nur als Annäherungen betrachten.

PELLAT hat daher, um die wahre elektrische Differenz zwischen Metallen zu ermitteln, kürzlich eine neue Methode¹⁾ ersonnen. Die Idee dieser Methode besteht in einer »Dehnung« der elektrischen Doppelschicht an der Grenze eines flüssigen Metalls und einer flüssigen Säure; es wird zunächst die Wirkung

¹⁾ PELLAT, Compt. rend. 104, pag. 1099. 1887.

zwischen Quecksilber und angesäuertem Wasser zu 0·97 Volts, alsdann die zwischen flüssigem Zinkamalgame und saurem Wasser zu — 0·02, endlich die zwischen Zinkamalgame und Quecksilber, beide in saurem Wasser, zu 1·44 ermittelt, und hieraus ergibt sich durch Subtraktion die Differenz zwischen Quecksilber und Zinkamalgame zu 0·49 Volts. Leider ist die Methode in dieser Form auf flüssige Metalle beschränkt.

Auch die von allen übrigen abweichende Methode von HALLWACHS¹⁾ hat den Vorzug, dass ein Condensator ganz vermieden worden ist. Es wird ein Quadrant-Elektrometer benutzt, welches gestattet, die Potentialdifferenz zwischen Nadel und Quadrant direkt zu messen; bringt man nun Nadeln aus verschiedenen Metallen hinein, so erhält man indirekt und mit Hilfe einiger Correctionen auch die Differenzen zwischen diesen Metallen. Auf diese Weise fand sich in Volts

Zn-Cu	Cu-Ag	Zn-Pt
0·843	0·178	1·06.

Mit den Zahlen der ersten PELLAT'schen Arbeit, die dadurch erhöhten Werth erlangen, stimmen diese Zahlen sehr gut überein, von denjenigen von KOHLRAUSCH, GERLAND und HANKEL weichen sie einigermaßen ab. Die Metalle sind dabei in frischem Zustande gedacht; wie stark sich mit der Zeit die Wirkung ändert, lehren folgende Zahlen, welche die Differenzen gegen den Quadranten bedeuten:

Kupfer	— 0·018,	18 Stunden später	— 0·056
Zink	+ 0·825,	4 „ „	+ 0·755
Silber	— 0·196,	15 „ „	— 0·218
Aluminium . . .	+ 0·937,	nimmt sehr stark ab und ist daher oben nicht mit berücksichtigt,	
Platin	— 0·238,	ziemlich constant.	

Abgesehen hiervon, d. h. für einen bestimmt definirten Zustand der Metalle, scheint die Methode von HALLWACHS grosse Genauigkeit zu haben.

Man sehe über die Kräfte zwischen Metallen auch w. u. in dem Abschnitt über Tropfelectroden.

Die elektromotorische Contactkraft zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit — für deren quantitative Bestimmung die oben erwähnten Bedenken in erhöhtem Maasse gelten — ist ebenfalls von HANKEL²⁾ einerseits und von AYRTON und PERRY³⁾ andererseits gemessen worden; ältere Versuche von PÉCLET unterliegen zu schwer wiegenden Einwänden, als dass den gewonnenen Zahlen eine bestimmte Bedeutung beizulegen wäre. Bei HANKEL befindet sich die Flüssigkeit in einem zweischenkligen Gefäss, dessen Enden cylinder- resp. trichterförmig erweitert sind; in den Cylinder taucht das zu prüfende Metall, der flüssigen Oberfläche im Trichter steht eine Kupferplatte dicht gegenüber. Man verbindet das Metall einerseits mit der Erde, andererseits mit der Kupferplatte, hebt diese Verbindungen wieder auf und verbindet die Platte mit dem Elektrometer. Macht man schliesslich einen analogen Versuch nach Entfernung der Flüssigkeit, so erhält man in der Differenz beider Messungen ein Maass der gesuchten Grösse. AYRTON und PERRY passten ihre

1) HALLWACHS, WIED. Ann. 29, pag. 1. 1886.

2) HANKEL, Abh. Sächs. Ges. 7, pag. 585. 1865; auch POGG. Ann. 126, pag. 286.

3) AYRTON u. PERRY, a. a. O.

Methode für Metalle (s. o.) dem vorliegenden Falle an. Für Wasser hat auch GERLAND¹⁾ nach einer Modification des KOHLRAUSCH'schen Verfahrens Bestimmungen gemacht. Dass die Resultate dieser verschiedenen Beobachter nur theilweise übereinstimmen, erklärt sich theils aus den Veränderungen der Metalle in Luft und Flüssigkeiten, theils aus den Dämpfen der untersuchten Flüssigkeit, die sich auf den Condensatorplatten niederschlagen. Es seien daher nur einige der Zahlen angeführt²⁾.

Elektrische Differenz zwischen Metallen und Wasser nach HANKEL.
(Zink-Kupfer = 100.)

Metall	Beim Eintauchen	Nach 10 bis 30 Minuten	Der Luft ausgesetzt	Nach dem Eintauchen getrocknet
Kupfer	+ 9	— 8	+ 9 bis — 8	— 14 bis — 8
Platin	+ 14	— 16		0 „ + 11
Silber	+ 8	— 7		— 7
Gold	+ 10	— 16	— 19	— 19
Palladium	+ 3 bis 7	— 23	— 9	— 9
Neusilber	+ 8	— 21	— 11 bis — 24	— 39 bis — 25
Messing	+ 8	— 28	— 11 „ — 26	— 40 „ — 28
Eisen	+ 9	+ 27	— 10 „ + 15	— 23 „ + 19
Wismuth	— 3	— 20	— 18 „ — 21	— 25 „ — 22
Antimon	+ 3	— 6	— 1 „ — 4	— 6 „ — 1
Zinn, polirt	+ 4	— 15	— 9 „ — 22	— 29 „ — 40
Blei	— 6	— 8	— 15 „ — 19	— 15 „ — 19
Zink polirt	— 16	— 26 bis — 20	— 32 „ — 23	— 45 „ — 22
„ amalg.	— 6	— 23 „ — 18		
Aluminium	— 25	— 74	— 65 „ — 74	— 78 „ — 87
Gaskohle	— 24	— 16	— 20 „ — 5	
Quecksilber	— 6	— 30		

Wie sehr die Zahlen der ersten Reihe von denen abweichen, welche das VOLTA'sche Spannungsgesetz fordern würde, zeigen folgende Beispiele:

Zink-Wasser + Wasser-Kupfer = — 25	Zink-Kupfer = 100
Zink-Wasser + Wasser-Gold = — 26	Zink-Gold = 110
Zink-Wasser + Wasser-Silber = — 24	Zink-Silber = 118
Zink-Wasser + Wasser-Platin = — 30	Zink-Platin = 123.

Ferner dürfte den Endzahlen der dritten Reihe die Bedeutung beizulegen sein, dass sie für die an der Luft entstandenen Oxydschichten in Berührung mit Wasser gelten, wobei jedoch zu beachten ist, dass sie ausserdem noch die Wirkung zwischen Metall und Oxyd enthalten. Letztere kann man nun aus den Differenzen der Zahlen in der früheren HANKEL'schen Tabelle (pag. 118) entnehmen, und erhält dann beispielsweise folgende Differenzen zwischen Metalloxyd und Wasser:

Kupfer + 7,	Wismuth + 4,	Antimon + 12,
Blei + 14,	Zink + 11,	Aluminium + 11.

Die Messungen von AYRTON und PERRY beziehen sich ausser auf Wasser auch auf andere Flüssigkeiten; die folgenden Zahlen bedeuten Volts.

¹⁾ GERLAND, POGG. Ann. 133, pag. 513. 1868.

²⁾ Eine neuere Methode s. w. u. bei der Betrachtung der Kräfte zwischen Flüssigkeiten.

Elektrische Differenz zwischen Metallen und Flüssigkeiten nach
AYRTON und PERRY (in Volts).

Flüssigkeit	C	Cu	Fe	Pb	Pt	Sn	Zn	Zn, am.	Messing
H ₂ O, destillirt	0·01 b. 0·17	0·269 b. 0·100	0·148	0·171	0·285 b. 0·345	0·177	-0·105 bis +0·156	0·100	0·231
Hg	0·092	0·308	0·502		0·156				
Alaun, conc. (17°)		-0·127	-0·653	-0·139	+0·246	-0·225	-0·536		-0·014
CuSO ₄ „ (15°)		0·070							
NaCl, spec. Gew. 1·18 (21°) . .		-0·475	-0·605	-0·267	-0·856	-0·334	-0·565		-0·435
NH ₄ Cl, conc. (16°)		-0·396	-0·652	-0·189	-0·057	-0·364	-0·637		-0·348
ZnSO ₄ „ (15°)							-0·430	-0·284	
H ₂ SO ₄ „ . .	0·55 b. 0·85	1·113		0·72 b. 1·25	1·60 b. 1·30			0·85	
HNO ₃ „ . .					0·672				

Die angeführten Zahlen von HANKEL einerseits, AYRTON und PERRY andererseits stimmen, wie eine Vergleichung zeigt, quantitativ nur zum kleinsten Theil und selbst dem Vorzeichen nach nicht durchweg überein, und Aehnliches gilt von den Zahlen anderer, älterer und neuerer Beobachter. Das Einzige, was man mit ziemlicher Sicherheit aus den Tabellen entnehmen kann, ist dies, dass die elektromotorische Kraft zwischen Metall und Flüssigkeit nicht, wie man anfangs glaubte, sehr klein im Vergleich zu derjenigen zwischen Metallen, dass sie aber andererseits auch nicht so gross ist, wie z. B. R. KOHLRAUSCH fand; bei Wasser bewegt sie sich für die verschiedenen Metalle zwischen $\frac{1}{30}$ und $\frac{1}{3}$ der Kraft Zink-Kupfer, bei anderen Flüssigkeiten ist sie theilweise beträchtlich grösser und erreicht z. B. bei Kupfer und Schwefelsäure das $1\frac{1}{2}$ fache, bei Platin und Schwefelsäure sogar das Doppelte jener Kraft.

Aus den Spannungen zwischen Metall und Flüssigkeit kann man schliesslich diejenigen zweier verschiedener Metalle in einer und derselben Flüssigkeit (s. o.) berechnen, und zwar, wenn die anderen Enden der beiden Metalle von einander isolirt sind, durch Addition der beiden Wirkungen Metall 1 mit Flüssigkeit und Flüssigkeit mit Metall 2, wenn dagegen die anderen Enden der Metalle mit einander verbunden sind, durch weitere Hinzufügung der Wirkung zwischen beiden Metallen. Man kann hiernach im Grossen und Ganzen überblicken, wie stark diese Wirkungen sein werden. Die elektromotorische Kraft getrennter Metalle in einer Flüssigkeit wird nämlich meist klein sein, da sie die Summe zweier kleinen Glieder ist, die überdies häufig noch entgegengesetztes Zeichen haben; dagegen werden Metalle, die ausser durch die Flüssigkeit auch direkt zusammenhängen, eine meist beträchtliche Kraft entwickeln, da hier noch ein drittes, relativ beträchtliches Glied hinzukommt, und zwar eines, welches meist mit dem grösseren der beiden anderen das Vorzeichen gemeinsam hat. So würden z. B. Kupfer und Zink in Wasser bei offener Anordnung die elektromotorische Kraft $-16 - 9$, also -25 (Zink-Kupfer = 100) dagegen bei geschlossener Anordnung die Wirkung $-16 - 9 + 100$, also $+75$ ergeben, d. h. die Wirkung ist im zweiten Falle entgegengesetzt und dreimal so gross wie im ersten; ebenso würde die Kraft zwischen denselben Metallen in Zinkvitriol im offenen Zustande $\frac{1}{4}$, im geschlossenen 1 Volt, also das 4fache betragen. Derartige Berechnungen können jedoch zu irgendwie genauen Ergebnissen nicht führen, da die dabei zu benutzenden Zahlen, wie gesagt, schon bedeutende

Fehler enthalten, und diese bei der Bildung von Differenzen sich natürlich noch ganz wesentlich steigern. Es ist daher weit vorzuziehen, die Kräfte von Metallen in Flüssigkeiten direkt experimentell zu messen; die bezüglichen Methoden und Ergebnisse werden an einer späteren Stelle, wohin sie ihrer praktischen Wichtigkeit wegen gehören, angeführt werden.

Die elektrische Differenz zwischen zwei sich berührenden Flüssigkeiten ist u. A. von WILD¹⁾, BRANLY²⁾, AYRTON und PERRY³⁾, von letzteren nach der schon mehrfach erwähnten, entsprechend modificirten Methode, gemessen worden. Die Versuche sind jedoch aus den erwähnten Gründen hier ganz besonders heikel, und die bei der gewöhnlichen Anordnung grossentheils gar nicht vermeidlichen Fehlerquellen (Abstand der Condensatoren, Dampfcondensation, Fortführung zum Messapparat, Einfluss fremder elektrischer Ladungen u. s. w.) so zahlreich, dass die Resultate auch nicht annähernd übereinstimmen und die Mittheilung von Zahlen nicht angezeigt erscheint.

Erst in neuester Zeit ist es mit Hilfe eines Kunstgriffs gelungen, einwandfreie Versuchsanordnungen zu treffen. Insbesondere sind hier die Arbeiten von BICHAT und BLONDLOT, OSTWALD, EXNER und TUMA, sowie von PASCHEN zu nennen, durch welche Letzteren die Frage zu einem gewissen Abschluss gebracht worden ist. Man kann die Methode als diejenige der Tropfelektroden resp. Strahlelektroden bezeichnen⁴⁾. In gewissem Sinne kann sie auch dienen, um Combinationen zwischen Metallen und Flüssigkeiten sowie indirekt zwischen Metallen zu prüfen. Als Messapparat dient meist ein Capillar-Elektrometer, dessen Wirkungsweise später betrachtet werden wird (s. auch Art. »Elektrometrie«).

Bei BICHAT und BLONDLOT enthalten die Gefässe *A* und *B* die Flüssigkeit F_1 , ebenso auch ein Heber, der *A* mit dem Gefäss *C* verbindet; *C* dagegen enthält die andere Flüssigkeit F_2 . Die Flüssigkeiten in *B* und *C* stehen durch Heber mit zwei Flaschen, welche die entsprechenden Flüssigkeiten enthalten, in Verbindung; aus der einen Flasche fliesst F_1 , aus der anderen F_2 innerhalb eines weiten Gefässes herab, und zwar jene continuirlich an der inneren Wandung, diese in einem sich in Tropfen auflösenden Strahl in der Mitte. Hierdurch wird erreicht, dass F_1 in *B* und F_2 in *C* keine elektrische Differenz haben, d. h. dass man für die Flüssigkeit F_2 in *C* die F_1 in *B* substituiren und letztere nunmehr mit der identischen Flüssigkeit F_1 in *A* vergleichen kann; man braucht nur *A* und *B* durch Drähte mit dem Elektrometer zu verbinden, um die elektrische Differenz $F_1 - F_2$, von allen Fehlerquellen losgelöst, zu erhalten. Die Methode ist principiell einwurfsfrei, liefert aber aus verschiedenen Gründen nicht besonders genaue Resultate. Beispielsweise sei angeführt, dass gegen eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit 4 Gew. Proc. Salz folgende Differenzen in Volts bestehen:

1) WILD, POGG. Ann. 103, pag. 353. 1858.

2) BRANLY, Ann. scient. Ecole norm. (2) 2, pag. 227.

3) AYRTON u. PERRY, s. o.

4) Die erste Idee eines Tropfapparates, freilich in ganz anderer Form und zu anderem Zwecke, von dem aber doch BICHAT und BLONDLOT bei ihrer Methodik ausgegangen sind, rührt wohl von W. THOMSON her: Phil. Mag. (4) 17, pag. 312. 1859. — BICHAT und BLONDLOT, Compt. rend. 90, pag. 1202 u. 1293. 1883; Journ. de phys. (2) 2, pag. 533. 1883. — OSTWALD, Z. phys. Chem. 1, pag. 583. 1887. — EXNER u. TUMA, Wien. Ber. 97 (2), pag. 917. 1888. — PASCHEN, WIED. Ann. 41, pag. 42. 1890.

Ausserdem zahlreiche discutirende und polemische Abhandlungen der genannten Autoren.

Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$ Vol.)	— 0·146	Kalilauge (1:5) + 0·052
Gewöhnliche Salpetersäure	— 0·677	„ (3:5) + 0·154
„ „ reine Salzsäure	— 0·575.	

Säuren und Alkalien verhalten sich also entgegengesetzt. Ferner giebt Salpetersäure mit Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$ Vol.) die Zahl — 0·544.

OSTWALD geht von der v. HELMHOLTZ'schen Theorie¹⁾ aus, nach der eine schnell abtropfende, sonst isolirte, durch die tropfende Spitze mit einer Flüssigkeit in Berührung stehende Quecksilbermasse mit dieser gleiches Potential haben muss, und betrachtet somit eine tropfende Quecksilbermasse als eine fehlerfreie Verbindung von zu untersuchenden Flüssigkeiten mit dem Elektrometer. Hiernach ergibt sich das Wesentliche der Versuchsanordnung von selbst. Natürlich prüfte OSTWALD zunächst die theoretische Grundlage, resp. suchte durch Abänderung der Verhältnisse die Bedingungen auf, unter denen die gemachte Annahme giltig ist. Er glaubte hierbei freilich mit Hilfe gewisser, aus den Vorversuchen abzuleitender Correctionen, in der That zu einem befriedigenden Ziele gelangt zu sein und hat zahlreiche Messungen für Metalle und Flüssigkeiten mitgetheilt. Nachdem jedoch schon EXNER und TUMA behauptet hatten, dass bei OSTWALD die Anwendung des HELMHOLTZ'schen Satzes eine irrthümliche sei, dass nämlich bei direktem Eintauchen der Tropfelektrode in die Flüssigkeit an dieser Stelle eine besondere und beträchtliche Differenz aufträte — eine Bemerkung, die sich auch auf die ähnlichen Messungen von MOSER²⁾ und MIESLER³⁾ bezieht — hat PASCHEN gezeigt, dass hierin ein durch Correctionen gar nicht mit irgend welcher Zuverlässigkeit zu eliminirender Fehler der Methode liegt und zugleich den richtigen Weg angegeben, indem er die Tropfelektroden durch Strahlelektroden ersetzte.

PASCHEN stellt sich die Aufgabe, dafür zu sorgen, dass jeder Quecksilbertropfen nur so kurze Zeit gleichzeitig noch mit der Elektrode, (d. h. der zusammenhängenden Quecksilbermasse und dem sie enthaltenden Gefäss) und schon mit der Flüssigkeit in Berührung steht, dass er sich in dieser Zeit noch nicht laden kann. Die Lösung der Aufgabe gelingt, indem bei einer systematischen Reihe von Versuchen die Einstellung des Apparates so variiert wird, dass die Oberfläche der Flüssigkeit das Quecksilbersystem an verschiedenen Stellen durchschneidet. Trifft sie die Spitze des Gefässes selbst (OSTWALD's Anordnung), findet also der Ausfluss in der Flüssigkeit statt, so erhält man einen relativ kleinen und von der Beschaffenheit der Elektrode abhängigen Ausschlag des Elektrometers; trifft die Oberfläche andererseits die bereits diskreten Tropfen, so ist die Leitung unterbrochen und das Elektrometer zeigt gar keinen Ausschlag. Dazwischen aber giebt es eine Stellung, bei welcher das Elektrometer einen besonders grossen Ausschlag ergibt, die Stellung nämlich, bei welcher das Quecksilber die Oberfläche der Flüssigkeit gerade in dem Punkte trifft, wo der stetige Strahl sich in Tropfen auflöst; und dieser Ausschlag ist unabhängig von der Elektrode — ein Beweis, dass keine vorzeitige Ladung eintritt — falls nur die Geschwindigkeit, also der Druck einen gewissen, übrigens sehr

¹⁾ v. HELMHOLTZ, Wiss. Abh. I, pag. 934 (1882).

²⁾ MOSER, Wien. Anz. 1887, pag. 232. Dagegen OSTWALD, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 101 u. 155. 1888. Replik v. MOSER, Compt. rend. 108, pag. 231. 1889. OSTWALD, ebenda, pag. 401. Siehe hierüber auch PASCHEN, a. a. O. pag. 43, sowie PELLAT, Journ. de phys. (2) 7, pag. 557. 1888.

³⁾ MIESLER, Wien. Ber. 96 (2), pag. 984 u. 1321. 1887—88.

mässigen Werth übersteigt (bei OSTWALD war er so klein, dass das Quecksilber unmittelbar aus der Oeffnung in Staubform austrat). Wesentlich für die Messungen ist, von Einzelheiten abgesehen, die gute Isolation der Theile des Apparats, die Reinheit des Quecksilbers und erschütterungsfreie Aufstellung.

Die Methode PASCHEN's lässt folgende Anwendungen zu:

1) Zur Messung der elektrischen Differenz zwischen Quecksilber und flüssigen Leitern der zweiten Klasse;

2) zwischen genügend leichtflüssigen Amalgamen und Flüssigkeiten¹⁾, an die Stelle des Quecksilberstrahls tritt einfach der Amalgamstrahl, die Einstellungen und Beobachtungen sind aber viel schwieriger;

3) zwischen zwei Flüssigkeiten, und zwar genauer als nach BICHAT und BLONDLOT; es werden zwei Quecksilberstrahlen angewendet, zunächst über eine und dieselbe Flüssigkeit gebracht, so justirt, dass sie gegen einander keinen Ausschlag geben und schliesslich unter den einen die eine, unter den anderen die andere der zu prüfenden Flüssigkeiten gebracht. Die Methode ist für einige Flüssigkeiten so empfindlich, dass sie auch die Differenzen zwischen verschiedenen Concentrationen einer und derselben Flüssigkeit zu ermitteln gestattet.

4) Dagegen erhält man die elektrische Differenz zwischen einem festen Metall und einer Flüssigkeit, indem man in letztere gleichzeitig ersteres eintauchen und eine Strahlelektrode abtropfen lässt, nicht explicite, sondern nur die Summe: Metall-Flüssigkeit + Quecksilber-Metall, deren zweites Glied allerdings, wie es scheint, in vielen Fällen mehr oder weniger klein gegen das erste ist. Auch ist es ein günstiger Umstand, dass zahlreiche der oben erwähnten Amalgame selbst bei geringem Metallgehalt, bei dem sie noch hinreichend leichtflüssig sind, schon nahezu wie die reinen Metalle sich verhalten.

Um explicite die Differenz zwischen Metallen und Flüssigkeiten zu bestimmen, lässt GOURÉE DE VILLEMONTÉE²⁾ die betreffende Flüssigkeit selbst ausfliessen und trifft die übrige Anordnung so, dass keine fremden Differenzen in die Beobachtung eingehen.

Auf ähnliche Weise hat dann derselbe Autor auch die Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen Flüssigkeiten untersucht³⁾.

Endlich ist auch an dieser Stelle noch PELLAT⁴⁾ anzuführen mit einer Arbeit über die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und ihren eigenen Salzen.

Einige Ergebnisse PASCHEN's sind folgende (Einheit: DANIELL'sches Element):

	+ Hg gegen HCl —				
Spec. Gew.	1·010 (18°)	1·015 (18°)	1·038 (17°)	1·082 (16°)	1·121 (19°)
Elektr. Differenz	0·511	0·515	0·520	0·548	0·578
	+ Hg gegen H ₂ SO ₄ —				
Spec. Gew.	1·006 (18°)	1·105 (16°)	1·123 (17°)	1·170 (16°)	
Elektr. Differenz	0·6958	0·7915	0·8156	0·8592	
Spec. Gew.	1·190 (20°)	1·297 (25°)	1·580 (30°)	1·846	
Elektr. Differenz	0·871	0·950	1·141	1·341	

Je concentrirter die Flüssigkeit, desto grösser ist also die elektrische Differenz. Wie bei Salzsäure und Schwefelsäure, so ist auch gegen die übrigen Flüssig-

¹⁾ PASCHEN, WIED. Ann. 41, pag. 186. 1890.

²⁾ GOURÉE DE VILLEMONTÉE, Journ. de phys. (2) 9, pag. 65. 1890.

³⁾ GOURÉE DE VILLEMONTÉE, Journ. de phys. (2) 9, pag. 326. 1890.

⁴⁾ PELLAT, Compt. rend. 108, pag. 667. 1889.

keiten Quecksilber positiv; nur gegen Cyankaliumlösung ist es negativ. Als Beispiel zweier anderen Flüssigkeiten sei die Combination — Zinkvitriol - Kupfervitriol + angeführt; direkt ergab sich hierfür die Zahl 0.431; indirekt, nämlich als Differenzen zweier complicirterer Combinationen, für die sich aber die Versuche sicherer ausführen lassen, ergaben sich die Zahlen 0.4508 und 0.4498. Von Amalgamen wurde bisher nur Zinkamalgam, das gut flüssig herzustellen ist und doch schon dem Zink selbst elektrisch nahe steht, untersucht und, in dem dem Zink selbst elektrisch ähnlichsten Zustande gegen Zinkvitriol negativ (0.29 bis 0.34), bei abnehmendem Zinkgehalt immer schwächer negativ und schliesslich sogar positiv, gegen Quecksilber positiv (0.14 bis 0.16) gefunden¹⁾. Endlich bezieht sich die folgende Tabelle auf verschiedene Concentrationen einer und derselben Lösung; die 1. Spalte enthält die gelöste Substanz, die 2. und 3. die Charakteristik der Lösung, die 4. die elektrische Differenz der zweiten gegen die erste Lösung in Volts, die 5. die hieraus berechnete elektrische Differenz für 1 *gr* Konzentrationsunterschied, die letzte Spalte die relativen elektrischen Differenzen zwischen zwei Lösungen, deren Concentrationen sich um dieselbe Molekelzahl unterscheiden. Wie man sieht, wird fast immer die schwächere Lösung positiv, die stärkere negativ.

Lösung	Spec. Gew.	<i>gr</i> in 100 <i>ccm</i> H ₂ O	II - I	$\frac{II-I}{\Delta}$	$m \frac{II-I}{\Delta}$
ZnSO ₄	1.436	50.6	0.0386	0.000819	0.132
	1.034	3.4			
	1.406	45.6	0.0323	0.000810	0.131
	1.054	5.7			
	1.406	45.6	0.0183	0.000643	0.104
	1.163	17.1			
1.163	17.1	0.0080	0.000703	0.114	
1.057	5.8				
CuSO ₄	1.167	18.3	-0.0594	-0.00378	-0.602
	1.026	2.6			
Pb(C ₂ H ₅ O ₂) ₂ . . .	1.238	3.78	-0.0782	-0.00235	-0.762
	1.032	4.5			
KCl	1.168	32.5	0.0921	0.00308	0.229
	1.016	2.6			
	1.011	1.8	0.0360	0.0217	1.63
1.000	0.15				
HCl	1.020	4.4	0.0565	0.0218	0.792
	1.008	1.8			

Von den Ergebnissen, zu denen GOURÉE DE VILLEMONTÉE gelangte, seien folgende angeführt: Die Differenzen zwischen Metallen und destillirtem Wasser

¹⁾ Weitere wichtige Untersuchungen über Tropfelektroden und die Wirkungen zwischen Amalgamen, Metallen und Flüssigkeiten haben angestellt: PELLAT, *Compt. rend.* 104, pag. 1099. 1887; 108, pag. 667. 1889. *Ann. chim. phys.* (6) 19, pag. 565. 1890. — F. BRAUN, *WIED. Ann.* 41, pag. 449. 1890 (z. Thl. gegen PELLAT). — LINDECK, *WIED. Ann.* 35, pag. 323. 1888. — HOCKIN u. TAYLOR, *Beibl.* 3, pag. 751. 1879. — G. MEYER, *Ueb. d. elektrischen Kräfte zwischen Glas und Amalgam*, Leipz. 1890. — Z. Thl. wird hierauf noch in dem Art. »Galvanische Combinationen« zurückgekommen werden.

Ferner: LE BLANC, *Zeitschr. phys. Chem.* 5, pag. 467. 1890. Die Amalgame von Natrium, Kalium, Lithium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum ergaben gegen Zinkamalgam sämmtlich etwa - 1 Volt (- 0.900 bis - 1.265).

sind im Moment des Einsinkens äusserst klein, wachsen aber allmählich. Die Differenzen zwischen Metallen und Lösungen sind, wenn eine chemische Wechselwirkung fehlt, während längerer Zeit, und in dem speciellen Falle, wo das Salz der Lösung ein Salz des Metalls ist, sogar dauernd constant — Ergebnisse, deren erstes mit den Messungen HANKEL's nicht übereinstimmt, deren zweites theils modificirt, theils hinfällig wird durch das weitergehende Resultat PELLAT's, wonach die normale Potentialdifferenz zwischen einem Metall und der Lösung seines eignen Salzes überhaupt null ist (d. h. in allen Versuchsfällen kleiner als 0.002 Volts). Die Wirkung zwischen Metallen und Flüssigkeiten ändert sich mit der Concentration der letzteren, und zwar theils reciprok, theils so, dass für eine bestimmte Concentration ein Minimum existirt.

Theorie von NERNST und PLANCK. Der Fall der elektrischen Differenz zwischen zwei verschiedenen Concentrationen einer und derselben Flüssigkeit ist derjenige, für welchen zuerst eine mathematische Theorie aufgestellt worden ist, und zwar zuerst von NERNST¹⁾, bald darauf unter eingehender Begründung und mit Erweiterung auf verschiedene Flüssigkeiten von PLANCK²⁾. Den Ausgangspunkt bildeten die von VAN T'HOFF, OSTWALD, ARHENIUS und NERNST ausgearbeiteten Theorien der Lösung und der Diffusion. Indem im Uebrigen auf die Artikel über Elektrochemie verwiesen wird, sei hier nur das Resultat angegeben. Es sei φ die Potentialfunction, ε die elektrische Ladung eines einwerthigen positiven Ion's, R der osmotische Druck eines die Volumeneinheit einnehmenden Ions, c_1 und c_2 die Concentrationen (Anzahl der Ionen in der Volumeinheit), u_1 und u_2 ihre Beweglichkeiten (Geschwindigkeit eines Ions unter Einfluss der mechanischen Kraft 1), dann ist für verschiedene Concentrationen derselben Flüssigkeit:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \frac{u_2 - u_1}{u_2 + u_1} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Für verschiedene Flüssigkeiten wird

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \log x,$$

wo x sich graphisch oder durch ein Näherungsverfahren aus einer transcendenten Gleichung bestimmen lässt, in welcher die u und c vorkommen. Einige anschließende Messungen von NERNST schienen die erste der beiden obigen Formeln zu bestätigen; sie sind aber, wie PASCHEM bemerkt, zu einer solchen Bestätigung nicht geeignet, da sie nicht einzelne elektrische Differenzen, sondern Combinationen von solchen liefern; PASCHEM's eigene Versuche aber stehen mit der Theorie in Widerspruch, und zwar theils in quantitativer Hinsicht (HCl und KCl müssten mit Rücksicht auf die Beweglichkeit der Ionen H und K sehr starke resp. sehr schwache Wirkungen zeigen, zeigen aber thatsächlich fast die gleiche), theils sogar hinsichtlich des Vorzeichens der elektrischen Differenz (Zinksulfat)³⁾. In wie weit dieser Widerspruch auf Rechnung der Versuche oder auf Rechnung der Theorie entfällt, muss bis auf weiteres dahin gestellt bleiben.

Metalle in verschiedenen Gasen. In einer exacten Untersuchung der Differenzen von Metallen in verschiedenen Gasen hat RIGHI⁴⁾ von der eigenthümlichen Erscheinung Gebrauch gemacht, dass ultraviolette Strahlen benachbarte Körper, z. B. eine Platte und ein Netz (beide metallisch) auf gleiches Potential

¹⁾ NERNST, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 613. 1888 u. 4, pag. 129. 1889.

²⁾ PLANCK, WIED. Ann. 39, pag. 161. 1890 u. 40, pag. 561. 1890.

³⁾ PASCHEM, WIED. Ann. 41, pag. 184. 1890.

⁴⁾ RIGHI, Rend. Ac. Linc. 5, (1), pag. 860. 1889.

bringen können; man braucht nur die Ablenkung in dem mit der Platte verbundenen, vorher momentan zur Erde abgeleiteten Elektrometer zu messen, während durch das Netz ultraviolette Strahlen auf die Platte fallen. Nimmt man verschiedene Platten, so erhält man auch deren Differenzen. Platinplatte und Zinknetz gaben z. B. in Luft 1·12, in Wasserstoff 0·69 Volts; bei einem Platinnetz und einer Kupferplatte wechselt die Contactkraft beim Uebergange von Luft zu Leuchtgas sogar das Vorzeichen u. s. w.

Elektromotorische Kraft dünner Schichten. Die Thatsache, dass die elektrische Erregung beim Contact von den Dimensionsverhältnissen der betreffenden Körper nicht abhängt, kann unter bestimmten Umständen Ausnahmen erfahren. Ein solcher, für die Molekulartheorie interessanter Fall ist derjenige der elektromotorischen Kraft so dünner Schichten, dass die Molekularkräfte sich geltend machen. Versuche hierüber haben OBERBECK¹⁾ und im Anschluss an ihn SCHREBER²⁾ ausgeführt; jener verwendete Metallschichten, dieser Oxydhydratschichten. Es muss hier genügen, die Ergebnisse anzuführen. Die elektromotorische Kraft bleibt bei Verminderung der Dicke constant bis zu einem gewissen Grenzwert, unterhalb dessen sie abnimmt. Die Grenzdicken sind in milliontel *mm*:

Zn 2·65	}	OBERBECK,	Pb(OH ₄) 4·8	}	SCHREBER;
Cd 1·73			Mn(OH ₄) 2·3		
Cu 0·63					

Der gesammte Verlauf sei an dem Beispiel des Bleisuperoxydhydrats veranschaulicht:

Dicke	234	143	71	36·7	19·3	13·0	4·82	3·32	2·55	1·71	1·51
Elektrische Kraft	266	265	262	198	164	165	162	98	64	6·6	0;

die betreffende Curve zeigt verschiedene Eigenthümlichkeiten, die hervortretendste aber ist eben der plötzliche Abfall bei $d = 4·82$.

VOLTA'sche Säule. Der Gedanke, die elektrische Differenz zwischen zwei Körpern dadurch zu steigern, dass man mehrere derartige Körperpaare aneinander reiht, liegt nahe. Man sieht aber sofort ein, dass er in dieser seiner einfachsten Form nicht zum Ziele führen kann; denn die Wirkung der Berührung des Körpers A_1 mit dem Körper B_1 würde durch die Berührung von B_1 mit A_2 vollständig wieder aufgehoben werden. Ebenso vergeblich würde es sein, aus drei oder mehr verschiedenen Metallen eine Säule aufzubauen, weil diese, gleichviel ob jedes der Metalle nur einmal oder wiederholt in der Säule vorkommt, lediglich diejenige Wirkung liefern würde, welche man auch schon durch Berührung der beiden äussersten Körper miteinander erzielen würde. Um also die Spannungen zu summiren, muss man mindestens drei verschiedene Stoffe periodisch auf einander folgen lassen, und von diesen muss mindestens einer ein Leiter zweiter Klasse sein. Demgemäss baut sich die VOLTA'sche Säule³⁾ aus Scheiben von Kupfer, Zink und angefeuchtetem Tuch auf, analoge Apparate können aber selbstverständlich aus zahlreichen anderen Combinationen von Stoffen gebildet werden. Eine vollständige VOLTA'sche Säule muss, wenn sie z. B. mit Kupfer, Zink, Tuch beginnt, auch wieder mit Kupfer, Zink, Tuch enden, d. h. sie muss, wenn man eine einmalige Folge dieser drei Stoffe als Element bezeichnet, aus

¹⁾ OBERBECK, WIED. Ann. 31, pag. 337. 1887.

²⁾ SCHREBER, WIED. Ann. 36, pag. 662. 1889.

³⁾ VOLTA, GILB. Ann. 6, pag. 340. 1800, und 10, pag. 389 u. 421. 1802. — Die erste umfassende, jetzt aber längst als unklar und unhaltbar erkannte Theorie der VOLTA'schen Säule hat BIOT gegeben: Tr. de phys. exp. et. math. 2, pag. 478. 1816.

einer bestimmten Anzahl vollständiger Elemente bestehen. Sinn und Stärke der Ladung lassen sich alsdann ohne weiteres übersehen. Da nämlich Kupfer negativ gegen Zink, Zink negativ gegen Wasser und Wasser negativ gegen Kupfer ist, so wird das Kupferende der negative Pol, das Tuchende oder, wie man es auch nennen kann, da das diesem Ende nächste Metall Zink ist, das Zinkende der positive Pol der Säule sein. Da ferner der Potentialüberschuss der zweiten Kupferplatte über die erste gleich p ist, wenn man hierunter die Summe der drei Wirkungen: Zink — Kupfer, Wasser — Zink, Kupfer — Wasser versteht, so ist der Potentialüberschuss der n ten Kupferplatte über die erste gleich $(n - 1)p$. Hierzu kommt nun, wenn die Säule aus n Elementen besteht, noch die Wirkung der letzten Zink- und Tuchscheibe, die π heissen möge. Es ist dann die Potentialdifferenz der Säulenden

$$P = (n - 1)p + \pi.$$

Das Charakteristische der hier gewählten Anordnung ist dies, dass nirgends das eine Metall ohne das andere auftritt. Dies wird dagegen der Fall sein, wenn man die unterste Kupferplatte fortnimmt und auf die oberste Tuchplatte legt; man hat dann eine Säule, die, wenn man nach wie vor Kupfer, Zink, Tuch als ihr Element betrachtet, nicht mehr vollständig ist, sondern unten mit zwei Bruchstücken eines Elementes beginnt und oben mit einem solchen Bruchstück endet; einer Säule, welche jedoch vollständig ist, wenn als ihr Element nunmehr die Combination Zink, Tuch, Kupfer angesehen wird. Diese Säule unterscheidet sich nun von der ursprünglichen ganz wesentlich dadurch, dass jetzt das Zinkende der negative, das Kupferende der positive Pol ist. Dieser Gegensatz hat vielfach eine gewisse Verwirrung hervorgerufen, und sie wird noch gesteigert durch den Umstand, dass man auch andere Anordnungen, nämlich solche, die überhaupt unvollständig sind, treffen kann und aus praktischen Gründen vielfach trifft. Setzt man nämlich auf die oberste Tuchplatte der ersten Anordnung noch eine Kupferplatte, sodass die Säule nunmehr je n Zink- und Tuchscheiben, aber $n + 1$ Kupferscheiben enthält, so wird einfacher als oben

$$P = np,$$

und die Enden unterscheiden sich jetzt an und für sich, da sie beide aus Kupfer bestehen, gar nicht mehr. Endlich erhält man eine weitere Abänderung, welche eine früher sehr beliebte Form der Säule darstellt, indem man in der letzten Anordnung auf die oberste Kupferplatte noch eine Zinkplatte legt. Die Spannung der offenen Säule wird hierdurch noch etwas gesteigert, die der geschlossenen aber nicht, da, wenn man die Enden durch einen Draht verbindet, nach dem VOLTA'schen Gesetz der Ueberschuss sich ausgleicht. Es ist unter diesen Umständen wichtig, sich von der mehr oder weniger zufälligen Gestaltung der Enden unabhängig zu machen und zu sagen: Dasjenige Ende der Säule ist das positive, nach dessen Seite bei irgend einem innerhalb der Säule sich berührenden Metallplattenpaare die Zinkplatte gelegen ist; dasjenige, nach welchem hin die Kupferplatte liegt, ist das negative Ende.

Die Gesamtspannung einer VOLTA'schen Säule ist nur von der Zahl und Natur der Elemente abhängig, dagegen unabhängig von den Dimensionen und von den Beziehungen zur Umgebung, d. h. die Potentialdifferenz ist dieselbe, gleichviel, wie gross der Potentialwerth selbst an irgend einer Stelle der Säule sein möge. Die beiden äussersten Grenzfälle sind offenbar der, in welchem die Säule vollständig isolirt ist, und derjenige, in welchem eines ihrer Enden, und zwar entweder das negative oder das positive mit der Erde verbunden ist. Im ersten Falle ist das Potential (n Elemente und eine Kupfer-Endplatte angenommen)

in der Mitte null, am positiven Ende $\frac{n}{2} \rho$, am negativen $-\frac{n}{2} \rho$, im zweiten ist es am negativen Ende null, am positiven $n\rho$, im dritten endlich am positiven Ende null, am negativen $-n\rho$; in allen drei Fällen aber ist die Potentialdifferenz zu Gunsten des positiven Endes $n\rho$. Complicirter sind die Fälle, in denen die Säule mit einem Körper von begrenzter Capacität in Verbindung gebracht wird; da aber dieser Fall gerade für die quantitative Untersuchung der Säulen, z. B. durch Verbindung mit einem Condensator, von Wichtigkeit ist, mögen die Formeln hier Platz finden. Dabei sei C die Capacität des Condensators, K die der Säule, P das Potential des mit dem Condensator verbundenen positiven Pols, E die von dem Condensator aufgenommene Elektrizitätsmenge, r die Nummer des neutralen Elementes, d. h. desjenigen, in welchem das Potential null herrscht.

Erster Fall: Negativer Pol zur Erde abgeleitet.

$$P_1 = n\rho \quad E_1 = n\rho C \quad r_1 = 1.$$

Zweiter Fall: Isolirte Säule.

$$P_2 = \frac{n}{2} \rho \frac{K}{K+C} \quad E_2 = \frac{n}{2} \frac{\rho}{\frac{1}{K} + \frac{1}{C}} \quad r_2 = \frac{n}{2} \frac{K+2C}{K+C}.$$

Dritter Fall: Säule, die mit der Erde verbunden und dann wieder isolirt wird:

$$P_3 = n\rho \frac{K}{K+C} \quad E_3 = n \frac{\rho}{\frac{1}{K} + \frac{1}{C}} \quad r_3 = n \frac{C}{K+C}.$$

Der dritte Fall geht natürlich mit der Zeit in den zweiten über. Zur Prüfung dieser Formeln hat namentlich ANGOT¹⁾ zahlreiche Versuche ausgeführt, welche, so schwierig und heikel sie auch waren, doch vollkommen gelangen und die Theorie durchaus bestätigen. Es wurde einerseits die Elementenzahl der Säule, unabhängig hiervon aber auch ihre Capacität variiert, und zwar letztere durch Einschieben mehrerer Metallscheiben ohne zwischenliegende Tuchscheiben; da überdies auch die Capacität des Condensators und Elektrometers bekannt war, konnten dessen Ablenkungen berechnet und die berechneten Werthe mit den beobachteten verglichen werden; der unbekannteren Ablenkungsconstante halber sind zum Zwecke dieser Vergleichung die Quotienten der Ablenkungen für nicht isolirten und für isolirten Zustand der Säule gebildet. Auch die Lage des neutralen Elementes wurde ermittelt, und zwar experimentell in der Weise, dass bei isolirter Säule der Reihe nach die verschiedenen Elemente mit dem Elektrometerdrahte verbunden wurden und zugesehen wurde, bei welchem Elemente der Ausschlag verschwand resp. zwischen welchen beiden er sein Zeichen wechselte, in welchem letzterem Falle aus dem Verhältniss der Ausschläge der noch hinzukommende Bruchtheil von n entnommen werden kann. Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung eine recht befriedigende.

Elementenzahl n	Capacität der Säule K	Ablenkungen		$a_1 : a_2$	
		bei nicht isolirter Säule a_1	bei isolirter Säule a_2	beobachtet	berechnet
10	3.57	15	1.3	11.5	12.7
20	4.83	35.5	3.8	9.4	9.6
30	5.89	53.5	6.6	8.1	8.1
40	6.27	71	9.4	7.6	7.6
50	6.84	75	10.4	7.2	7.1
66	8.6	112	19	5.9	5.8

¹⁾ ANGOT, Compt. rend. 78, pag. 1846. 1874; Ann. scient. Éc. norm. (2) 3, pag. 285. 1874.

n	Capacität des Condensators C	Capacität der Säule K	Nummer des neutralen Elementes	
			beobachtet	berechnet
20	24.5	4.89	5	4.33
„	10.4	„	6	7.4
„	9.1	„	7	8
40	24.5	6.80	11	9.7
„	10.4	„	15.5	16.8
„	9.1	„	17	18.1
40	120	6.82	3	3.15
„	70.9	„	5	4.51
„	39.8	„	6	6.85
„	21.2	„	12	10.8
60	120	8.65	5	5.03
„	70.9	„	8	7.52
„	39.8	„	12	11.7
„	21.2	„	19.5	18.4

Auch die übrigen für die VOLTA'sche Säule gültigen Beziehungen sind vielfach experimentell geprüft worden. So die Unabhängigkeit der Wirkungen von der Plattengröße; bei drei Säulen von je 16 Elementen aus Zink, Kupfer und mit Aluminiumsulphat befeuchteten Lappen, bei welchen die Plattenoberflächen sich wie 1:3:1:15:3:2 verhielten, waren die Ablenkungen resp. 75°, 71.6°, 71.6°; die beiden letzten Zahlen stimmen genau, die erste, welche der Kleinheit der Platten wegen etwas unsicher ist, stimmt annähernd überein. Ferner lässt sich leicht zeigen, dass die Ladung der Säule ausserordentlich rasch vor sich geht, dass also schon nach einer äusserst kurzen Zeit die Wirkung nahezu ihren maximalen Werth annimmt. Nur wenn die zur Durchfeuchtung der Lappen benützte Flüssigkeit eine sehr schlecht leitende ist, dauert der Process etwas länger. Während z. B. Salpetersäure bei momentaner Berührung die Ladung 82, nach 2 Minuten andauernder Berührung die Ladung 88 liefert, sind bei Anwendung der schlechter leitenden Glaubersalzlösung die entsprechenden Zahlen 69 und 84. Endlich hat man wiederholt geprüft, ob in der That, wie zu erwarten, die Potenzialdifferenz der Pole proportional ist mit der Zahl der Elemente. Man erhält dabei eine sehr befriedigende Bestätigung dieser Erwartung, vorausgesetzt, dass man die Ablenkungen auf die ablenkende Kraft reducirt und die erhaltenen Zahlen, was nicht immer geschehen ist, richtig deutet. So zog PELTIER¹⁾ aus folgender Versuchsreihe

Elementenzahl n	Ablenkung α	reducirt a'	$\frac{a'}{n^2}$
1	12°	15.6	15.6
2	24.5	61	15.3
3	35	144	16.0
4	45	253	15.8
5	55.5	393	15.7
6	64	536	14.9
7	73	734	15.0
8	83	1044	16.3
9	93	1349	16.6
10	103	1594	15.9

¹⁾ Siehe MASCART, Hdb. d. stat. Elektrizität 2, pag. 469.

den Schluss, die Ladung der Säule sei dem Quadrate der Elementenzahl proportional; da er aber sein Elektrometer derart graduirte, dass die ablenkende Kraft a' dem Quadrate der Ladung P proportional war, so ist der richtige Schluss der, dass P^2/n^2 , also P/n constant ist, d. h. die Spannung ist der Zahl der Elemente proportional.

Was die benutzten Materialien betrifft, so wird man natürlich eine desto stärkere Wirkung erhalten, je stärker schon jedes einzelne Element der Säule wirkt. Man wird also gut thun, Metalle zu wählen, die in der Spannungsreihe für Metalle in Flüssigkeiten (pag. 115) möglichst weit aus einander liegen; es empfiehlt sich hiernach einerseits Zink, andererseits Platin, Gold, Silber, Kupfer. Da die drei ersten der letztgenannten Metalle zu kostspielig sind, um grosse Säulen aus ihnen aufbauen zu können, bedient man sich fast stets des Kupfers. Auch die Zwischenflüssigkeit, mit welcher man die aus Tuch, Wolle, Papier oder dergl. hergestellten Scheiben tränkt, spielt natürlich eine Rolle, erfahrungsgemäss jedoch in den meisten Fällen eine relativ unbedeutende; z. B. geben Wasser, Soda, Kochsalzlösung, Salpetersäure, chloresures Kali u. s. w. Wirkungen, die nur in engen Grenzen schwanken.

Die VOLTA'sche Säule hat in der bisher betrachteten Form eine Reihe von Uebelständen; sie ist mühsam aufzubauen, sie hält bei geringem Druck schlecht zusammen, während bei stärkerer Zusammenpressung der grösste Theil der Flüssigkeit herausläuft, und sie büsst in Folge von chemischer Veränderung der Materialien sehr bald ihre Wirkung mehr oder weniger ein, sodass man sie nach jedem Gebrauch auseinandernehmen und seinerzeit wieder neu herrichten muss. Von diesen Uebelständen frei sind die sogen. trockenen Säulen, die in verschiedenen Formen von BEHRENS, ZAMBONI, JÄGER u. A.¹⁾ construirt und, da sie namentlich von ZAMBONI eingehend studirt wurden, auch ZAMBONI'sche Säulen genannt werden. Auch diese Säulen enthalten in jedem ihrer Elemente ausser zwei Metallen einen Leiter zweiter Klasse, nur dass derselbe wenigstens dem äusseren Anscheine nach sich in trockenem Zustande befindet. Am bequemsten und beliebtesten ist gegenwärtig die Anwendung von unechtem Gold- und Silberpapier; man schichtet einige hundert oder selbst einige tausend kreisrunde Scheibchen aus diesen Stoffen in einer Glasröhre übereinander und presst sie durch Metallscheiben, die zugleich die Röhrenenden schliessen, stark zusammen; die elektrometrische Wirkung ist alsdann eine recht beträchtliche. Thatsächlich spielt aber auch hier die in dem Papier enthaltene und eventuell aus der umgebenden Luft aufgesaugte Feuchtigkeit eine entscheidende Rolle, wie sich durch zahlreiche Beobachtungen nachweisen lässt, z. B. dadurch, dass die Wirkung der Säule desto stärker ist, je feuchter die Luft ist, und dass man sie ganz aufheben kann, wenn man die Säule in eine Flasche mit Chlorcalcium bringt²⁾. Kommt sonach den trockenen Säulen ein theoretisches Interesse nicht in dem Maasse zu, als man es ihnen anfänglich beimaass, so haben sie doch eine grosse praktische Bedeutung, insofern sie ebenso beständig sind wie die feuchten Säulen unbeständig. Diese Eigenschaft macht sie zahlreicher Anwendungen fähig, so zur Konstruktion von Elektroskopen (s. o.). Die Beständigkeit ist eine so grosse, dass sie zur Demonstration zwar selbstverständlich nicht des Perpetuum mobile, aber doch sehr lange andauernder Bewegungen dienen können. Stellt

1) BEHRENS, GILB. Ann. 23, pag. 1. 1806. ZAMBONI, GILB. Ann. 49, pag. 41. 1815; 51, pag. 182. 1815; 60, pag. 151. 1819. JÄGER, GILB. Ann. 49, pag. 53. 1815; 50, pag. 214. 1815.

2) ERMANN, GILB. Ann. 25, pag. 1. 1807.

man z. B. ein leichtes Metallpendel her, welches oberhalb des Unterstützungspunktes eine Fortsetzung hat und hier in einen Metallknopf endet, und stellt man zwei ZAMBONI'sche Säulen beiderseits derart auf, dass bei den Schwingungen des Pendels der Knopf den beiden oberen, entgegengesetzten, Polen der Säulen abwechselnd nahekommt und somit eine Abstossung erfährt, so erhält man einen Apparat, der bei geeigneter Aufstellung und Vermeidung von Erschütterungen Monate, ja selbst Jahre lang im Gang bleibt; schliesslich erschöpft sich natürlich die elektrische Wirkung und damit die treibende Kraft.

Mit den VOLTA'schen Säulen, feuchten oder trockenen, kann man ganz dieselben Erscheinungen hervorrufen, wie mit den durch Reibungselektricität wirkenden Maschinen, z. B. Anziehungen und Abstossungen, Ladung von Condensatoren, Funken, LICHTENBERG'sche Figuren, chemische Wirkungen u. s. w. Damit ist die Identität der Berührungselektricität mit der Reibungselektricität im Princip ausser Zweifel gestellt. Die Grösse der Wirkung ist freilich aus den schon wiederholt angedeuteten Gründen eine sehr verschiedene, und namentlich die trockenen Säulen liefern im Allgemeinen nur eine verhältnissmässig kleine Menge von Elektricität. Derartige Messungen hat in neuester Zeit z. B. RIECKE¹⁾ ausgeführt.

Galvanische Combinationen. Die Zahl der aus drei und mehr Stoffen gebildeten Combinationen, welche durch ihre Kontaktkraft Elektricität liefern, ist so gross, und ihre Anwendung zur Erzeugung elektrischer Ströme so wichtig, dass ihrer Construction, ihrer Untersuchung und ihren Gesetzen der besondere, folgende Artikel gewidmet wurde.

Contacttheorie und chemische Theorie. Die Gesamtheit der betrachteten Erscheinungen lehrt unmittelbar dies, dass bei der Berührung heterogener Körper Elektricität auftritt. Die nächstliegende Theorie dieser Erscheinung ist daher zweifelsohne die, nach welcher die Elektricität auch wirklich durch die Berührung erzeugt wird, nach der also zwei Körper in bestimmt definirten mechanischen Zuständen eine bestimmte, für ihre Berührung charakteristische Potentialdifferenz aufweisen. Eine Theorie ist hiermit freilich ohne weiteres noch nicht aufgestellt, es ist jedoch oben bereits gezeigt worden, wie man durch die Annahme einer verschiedenen Anziehung zwischen den verschiedenen Stoffen und den beiden Elektricitäten zu einer solchen Theorie gelangen kann. Die Contacttheorie ist jedoch offenbar nicht die einzig mögliche, es ist vielmehr sehr wohl denkbar, dass die Berührung nur die Gelegenheit darstellt, bei welcher andere Kräfte in's Spiel treten. Man könnte hierbei zunächst mechanische Vorgänge im Auge haben, also den bei Berührungen kaum vermeidlichen Druck, die Reibung u. s. w. Die Beobachtungen zeigen aber, dass, wenn man den Druck absichtlich steigert, bei einwurfsfreier Versuchsanordnung die Wirkung sich nicht ändert. Wohl aber könnte das eigentlich Wirksame in chemischen Vorgängen, die zwischen den sich berührenden Körpern und ihrer Umgebung stattfinden, zu suchen sein, wobei insbesondere die bei dem Contact beteiligten Flüssigkeiten oder Gase, bei Metallcontact aber die Feuchtigkeit resp. der Sauerstoff der Luft in Betracht kommen. In der That hat die zuerst von FABRONI²⁾ aufgestellte, später von DE LA RIVE³⁾ ausgeführte chemische Theorie bis in die heutige Zeit zahlreiche Anhänger und Vorkämpfer gefunden, unter denen aus früherer Zeit insbesondere

1) RIECKE, Gött. Nachr. 1883, pag. 141.

2) FABRONI, J. de phys. de l'abbé ROZIER, 49, pag. 348. 1799.

• 3) DE LA RIVE, Ann. Chim. Phys. (2) 39, pag. 310. 1828. — POGG. Ann. 15.

FARADAY¹⁾ und A. BECQUEREL, aus neuester F. EXNER²⁾ zu nennen ist; aber trotz des dabei aufgewandten Scharfsinns ist ihnen der entscheidende Nachweis, den sie der näherliegenden Kontakttheorie gegenüber zu erbringen haben, bisher nicht gelungen; vielmehr ist in jedem der zahlreichen Fälle, wo es diesen Anschein hatte, von den Vertheidigern der Kontakttheorie gezeigt worden, dass entweder die Theorie des Falles fehlerhaft oder die Versuchsergebnisse thatsächlich oder ihrer Deutung nach unrichtig oder endlich so beschaffen waren, dass sie den Konsequenzen der Kontakttheorie durchaus nicht widersprachen. Die ausführliche Darstellung dieser Betrachtungen muss grösstentheils im Zusammenhange mit den elektrochemischen und den elektrothermischen Erscheinungen erfolgen; hier können nur einige Punkte hervorgehoben werden.

1) Die Kontakttheorie steht in einer eigenthümlichen Beziehung zum Satz von der Erhaltung der Kraft, insofern es den Anschein hat, als ob aus nichts Etwas entstände, nämlich aus der drucklosen, also von Arbeitsaufwand nicht begleiteten Berührung die Electricität; aber letztere ist an sich noch gar keine Arbeitswirkung, und um diese zu erzielen, muss man entweder die Körper mit dem entsprechenden Arbeitsaufwand von einander trennen, oder man muss chemisch veränderliche und wirksame Leiter zweiter Klasse einschalten, wobei dann bewegte Electricität auftritt. Die Contact-*Electricität* an sich ist also von der chemischen Wirkung ganz unabhängig³⁾, und gerade das VOLTA'sche Spannungsgesetz für Leiter erster Klasse stellt die Uebereinstimmung mit dem Princip der Erhaltung der Kraft in völlig klarer Weise her.

2) In der ihr von DE LA RIVE gegebenen Form ist die chemische Theorie besonders durch den Nachweis bekämpft worden, dass auch, wenn die Einwirkung der Luft ganz ausgeschlossen wird, also durch Firnissen, durch Auspumpen, durch Einführung anderer Gase, die Wirkung nicht aufgehoben oder in irgendwie entsprechendem Grade vermindert wird. Hiergegen lassen sich nun freilich wieder zahlreiche Gegeneinwände erheben, und zwar vor allem der, dass selbst im Vacuum die Metalle noch Gasschichten an ihrer Oberfläche zurückhalten; indessen müsste sich deren Wirksamkeit doch bald erschöpfen, und sie ist daher für Thatsachen, die sich über eine längere Zeit erstrecken, nicht ausreichend.

3) Hiermit im Zusammenhange stehende Versuchsanordnungen von PÉCLET⁴⁾ GASSIOT⁵⁾, W. THOMSON⁶⁾ u. A. dienen ebenfalls eher zur Stütze der Kontakttheorie, entbehren aber gleichfalls endgiltiger Beweiskraft.

4) Für Metalle und Flüssigkeiten, welche auf jene chemisch nicht wirken, hat EXNER nach der Condensatormethode Versuche angestellt und für zahlreiche Flüssigkeiten gegen Platin den Werth Null gefunden; die endlichen, z. Th. erheblichen Werthe AYRTON und PERRY's erklären sich nach ihm aus der Nichtberücksichtigung der Inductionswirkung zwischen der festen Condensatorplatte

¹⁾ FARADAY, Exper. Res. VIII; Phil. Trans. R. Soc. 1834; POGG. Ann. 35. 1835.

²⁾ F. EXNER; eine übersichtliche Darstellung seiner Theorie bietet Rep. d. Phys. 19, pag. 1. 1883; ausserdem seien angeführt: Wien. Ber. 78, Juli 1878; 80, Juli 1879; 81, pag. 1220. 1880; 84, Juli 1881. 86, pag. 551. 1882; 95, pag. 595. 1887. WIED. Ann. 9, pag. 591. 1880. 32, pag. 53 u. 515. 1887.

³⁾ Dieser Gegensatz zwischen der Erzeugung der Electricität und der des elektr. Stromes ist zuerst von SCHÖNBEIN, wenn auch in nicht ganz richtiger Weise, hervorgehoben worden (POGG. Ann. 78, pag. 289. 1849).

⁴⁾ PÉCLET, Ann. chim. phys. (3) 2, pag. 233.

⁵⁾ GASSIT, Phil. Mag. (3) 25, pag. 363.

⁶⁾ W. THOMSON, s. z. B. MASCART, Hdb. d. stat. Elektr. 2, pag. 411.

und der Flüssigkeit. Inzwischen sind (s. o.) alle diese Versuche durch diejenigen mit Tropfelektroden überholt worden.

5) In der von EXNER der chemischen Theorie gegebenen Form spielen die Hauptrolle die an der Oberfläche der Metalle vorhandenen Oxydschichten, auf deren Existenz zahlreiche Umstände hinweisen, auf welche jedoch bisher nur in vereinzelt Fällen (Einfluss des Polirens u. s. w.) Rücksicht genommen worden ist. EXNER fand nun eine merkwürdige Proportionalität der elektrischen Differenzen zweier Metalle mit dem Unterschiede ihrer Oxydationswärmen derart, dass die durch letztere berechneten Werthe der ersteren mit den beobachteten sehr gut übereinstimmen; ein ganz ähnliches Verhalten fand er dann auch bei galvanischen Combinationen mit Brom und Jod. Hierüber sowie über die Entgegnung F. BRAUN's sehe man in dem besonderen Art. »Wärmetönung«.

6) Als Experimentum crucis hat schliesslich EXNER Folgendes aufgestellt. Nach der Kontakttheorie erhält ein Metall bei Verbindung mit der Erde ein bestimmtes von null abweichendes Potential, also auch eine seiner Capacität proportionale Ladung, die es auch behält, wenn man es nunmehr isolirt. Direkt elektrometrisch nachweisen kann man freilich diese Ladung nicht, da das Elektrometer selbst auf seinem Potential bleiben würde; aber es giebt ein anderes Mittel den Nachweis zu führen. Aendert man nämlich die Capacität des Metallstücks, so muss auch das Potential sich ändern und diese Aenderung sich nachweisen lassen. Die Capacität lässt sich nun ändern einmal durch Deformation, also z. B. bei Seifenblasen, indem man sie isolirt sich zusammenziehen lässt, oder bei Stanniol durch Aufrollen; zweitens, indem man das Metallstück im abgeleiteten Zustande mit einem ebenfalls abgeleiteten Gehäuse aus demselben Metall umgiebt, ersteres nunmehr isolirt und nach Entfernung des Gehäuses mit dem Elektrometer verbindet. In beiden Fällen müsste man nach der Kontakttheorie einen Ausschlag erhalten, in keinem von beiden aber erhielt EXNER einen solchen, obgleich die Empfindlichkeit des Apparats gross genug war.

Gegen diese Versuche resp. gegen ihre Beweiskraft sind namentlich zwei Forscher, v. ULJANIN¹⁾ und HALLWACHS²⁾ aufgetreten. Ersterer wiederholte die Versuche und fand thatsächlich einen Ausschlag; jedoch bemerkt EXNER, dass er gerade die von ULJANIN an der Versuchsanordnung getroffenen Aenderungen aus dargelegten Gründen für unzulässig erklärt habe und dass der von ihm erhaltene Ausschlag eine andere leicht ersichtliche Bedeutung habe, wogegen freilich ULJANIN seinerseits wieder protestirt. HALLWACHS führt aus, dass EXNER in der Theorie seines Hüllenversuchs einen Irrthum begangen habe, dass durchaus nicht in allen Fällen der bezeichneten Art elektrometrische Wirkungen eintreten müssen, und dass da, wo sie zu erwarten, bei EXNER aber ausgeblieben sind, sich dies bei dem Zustande der Metalloberflächen durch die rasche Erschöpfung des elektrischen Zustandes erkläre. Auch diese Einwände weist EXNER mit Entschiedenheit zurück und bleibt bei der Beweiskraft seiner Versuche stehen.

Hiernach ist der Stand dieser interessanten Frage der, dass man sie thatsächlich noch für unentschieden gelten lassen muss; da aber, wie gesagt, die Kontakttheorie die näherliegende, die chemische die weiter hergeholte ist, erscheint es angezeigt, bei der ersteren stehen zu bleiben, bis sie endgiltig widerlegt oder die letztere endgiltig bewiesen ist.

F. AUERBACH.

1) v. ULJANIN, WIED. Ann. 30, pag. 699. 1887; 34, pag. 241. 1888.

2) HALLWACHS, WIED. Ann. 32, pag. 64. 1887.