

#### IV.

### Ueber gleichartige und nicht polarisirbare Elektroden.

(Gelesen in der Gesamtsitzung der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 30. Juni 1859.)<sup>1</sup>

Jedem, der der Entwicklung der Elektrophysiologie während der letzten Jahrzehende gefolgt ist, sind die Schwierigkeiten bekannt, welche die sogenannte Polarisation der Elektroden den elektrophysiologischen Untersuchungen in den Weg legt: sei's dass es sich darum handle, elektrische Ströme von thierischen Theilen dergestalt in den Multiplicatorkreis abzuleiten, dass ihre Stärke bestimmt werden kann, sei's dass umgekehrt Ströme von beständiger und gemessener Stärke thierischen Theilen zugeführt werden sollen.

Um so grösseres Interesse musste daher im Jahr 1854 Hrn. JULES REGNAULD's Angabe erwecken, dass es ihm gelungen sei, unpolarisirbare Elektroden dadurch herzustellen, dass er Platten aus reinem, mehrmals destillirtem Zink in reine, neutrale schwefelsaure Zinkoxydlösung von der Concentration tauchte, bei der sie das Maximum ihres Leitvermögens besitzt.<sup>2</sup> Die Unpolarisirbarkeit dieser Combination erklärte Hr. REGNAULD aus dem Umstande, „dass, da die elektrolytischen Wir-

<sup>1</sup> Monatsberichte u. s. w. 1859. S. 443. — Auch abgedruckt in MOLESCHOTT's Untersuchungen u. s. w. 1860. Bd. VII. S. 119.

<sup>2</sup> Nach Hrn. E. BECQUEREL theilen salpetersaures Kupfer und schwefelsaures Zinkoxyd; und vermuthlich die sehr löslichen oder gar zerfliesslichen Salze überhaupt, die Eigenschaft der Schwefelsäure und einiger anderen Säuren, dass das Leitvermögen ihrer wässrigen Lösungen bezogen auf den Procentgehalt ein Maximum zeigt. Das Leitvermögen einer gesättigten schwefelsauren Zinklösung von 1.4410 Dichte bei 14.40° C. verhielt sich in Hrn. BECQUEREL's Versuchen zu dem derselben Lösung, wenn sie bis zum doppelten und vierfachen Volum verdünnt wurde : : 5.77 : 7.13 : 5.43. (Für Silber = 100 000 000. S. Annales de Chimie et de Physique etc. 1846. 3me Sér. t. XVII. p. 280 et suiv.; — p. 289). Hr. BECQUEREL und Hr. REGNAULD sagen nicht, bei welchem Grade der Verdünnung das Maximum stattfindet. Hr. DE LA RIVE aber, indem er Hrn. BECQUEREL's Beobachtungen anführt, giebt an, dass dies bei Verdoppelung des Volums der gesättigten Lösung der Fall sei (Traité d'Électricité etc. t. II. Paris 1856. p. 56).

„kungen darin die chemische Natur der Elektrodenplatten unverändert lassen, die von fremdartigen Ablagerungen herrührenden entgegengesetzten Spannungen sich nicht entwickeln können.“ Er fügte hinzu, dass die Zinkplatten, nachdem sie einige Zeit in der Lösung verweilt hatten, (ob zum Kreise geschlossen, oder nicht, wird nicht gesagt) im Allgemeinen gleichartig an seinem Multiplicator erschienen, der, wie man aus anderen Versuchen schliessen kann, eine hinreichende Empfindlichkeit für den Muskelstrom besass. Dennoch ward es, wie es scheint, manchmal nöthig, auf die Unschädlichmachung eines übrig bleibenden beständigen Unterschiedes der beiden Platten bedacht zu sein. Dies gelang Hrn. REGNAULD, in seinen schätzbaren Versuchen über die absolute Stärke des Muskelstromarmes im Multiplicator unter verschiedenen Umständen, beiläufig den ersten messenden Versuchen in diesem Gebiete, mit Hülfe einer in entgegengesetztem Sinne in den Kreis eingeführten thermoelektrischen Kupfer-Wismuth-Kette, deren eine Löthstelle auf  $0^{\circ}$ , die andere auf der erforderlichen Temperatur erhalten wurde.<sup>1</sup>

Zwei Jahre darauf machte Hr. MATTEUCCI ähnliche Angaben. Er empfahl als ganz unpolarisirbare Combination Platten aus destillirtem Zink, oder auch aus verquiektem gewalzten Zink in neutraler gesättigter schwefelsaurer Zinkoxydlösung. Man bringe, sagt er, an dem einen Ende der Multiplicatornadel eine Hemmung an, welche die Nadel verhindert, nach der einen Seite auszuschlagen, und sende durch den Multiplicator den Strom mehrerer nach Art einer Säule angeordneter Wadenmuskeln vom Frosch in der Richtung in der die Nadel gehemmt ist. Nach wenigen Augenblicken entferne man die Säule und schliesse den Kreis zwischen den Bäuschen (die Hr. MATTEUCCI nämlich jetzt nach meinem Vorgange anwendet). Dabei bleibe die Nadel völlig unbewegt, zum Zeichen, dass keine Ladung stattgefunden habe.<sup>2</sup>

[445] Das Jahr darauf kam Hr. MATTEUCCI auf diesen Gegenstand zurück, indem er diesmal nur verquiekte Zinkplatten in gesättigter schwefelsaurer Zinkoxydlösung oder Chlorcalciumlösung als unpolarisirbare Combination empfahl. Dabei rühmte er namentlich die grosse beständige Ablenkung, die der Muskelstrom bei Ableitung mittels solcher Elektroden erzeuge. Mit Platinplatten in Kochsalzlösung als Elektroden bringt ein Gastrocnemius oder halber Oberschenkel vom Frosch an dem Multiplicator von 24000 Windungen, den er sich nach dem Vorbilde des

<sup>1</sup> Comptes rendus etc. 15 Mai 1854. t. XXXVIII. p. 891; — l'Institut. vol. XXII. Nr. 1067. p. 206; — Cosmos. Revue encyclopédique etc. par M. l'Abbé MOIGNO. t. IV. p. 599.

<sup>2</sup> Comptes rendus etc. 28 Juillet 1856. t. XXIII. p. 234; — Ibid. 1 Décembre. p. 1054; — l'Institut. 1856. t. XXIV. Nr. 1178. p. 267.

meinigen hat bauen lassen, einen Ausschlag von  $30-40^{\circ}$  hervor, der binnen wenigen Secunden nur  $2-1^{\circ}$  beständiger Ablenkung hinterlässt. Mit verquiektem Zink in Zinklösung hingegen erhielt er, nachdem die Platten gleichartig geworden, einen Ausschlag von  $90^{\circ}$  und eine beständige Ablenkung von  $70-80^{\circ}$ , welche sehr langsam abnahm. Entfernte er den Muskel und brachte er, sobald die Nadel sich beruhigt hatte (in Ermangelung eines Schliessungsbausches), die Zuleitungsbaüsche zur Berührung, so gab sich keine Spur von Ladung kund.<sup>1</sup>

Mir mussten diese Angaben sehr bedenklich erscheinen. Zwar ist von vorn herein nicht so unwahrscheinlich, dass Zink in Zinklösung sehr geringe Ladungsfähigkeit besitze. Allerdings nicht aus dem Grunde, aus welchem Hr. REGNAULD die vollkommene Unpolarisirbarkeit dieser Combination ableiten zu können meint. Hrn. REGNAULD's Betrachtung passt ebensogut auf jedes andere Metall in einer Lösung eines Salzes desselben Metalls, woraus sich letzteres gut galvanoplastisch niederschlägt, oder, wie man der Kürze halber sagen kann, auf alle galvanoplastischen Combinationen. In der That pflegt man auch an die Unpolarisirbarkeit solcher Combinationen ganz allgemein zu glauben,<sup>2</sup> und ich selber habe deshalb früher die Anwendung von Kupferelektroden in schwefelsaurer Kupferoxydlösung, von Silberelektroden in Cyansilberkaliumlösung zur Ableitung der [446] thierisch-elektrischen Ströme vorgeschlagen.<sup>3</sup> Allein Hr. HELMHOLTZ fand, dass diese Combinationen noch immer ein Maass von Polarisation zulassen, welches keine sicheren Strombestimmungen erlaubt.<sup>4</sup> Möglicherweise könnte nun beim Zink dieser Rest von Polarisation besonders klein ausfallen wegen der geringen Condensationsfähigkeit für Gase, welche die Oberfläche der positiven Metalle besitzt. Demgemäss hatte ich selber schon bei verschiedenen Gelegenheiten, wo mir die Polarisation besonders lästig war, die jetzt von Hrn. REGNAULD empfohlene Combination, Zink in schwefelsaurer Zinkoxydlösung, wirklich versucht, mit dem Unterschied allerdings, dass ich mich des im Handel vorkommenden Materials bediente. Ich verband die Zinkelektroden in Zinklösung erst mit einer GROVE'schen Kette, dann durch eine Wippe plötzlich mit dem sogenannten Museums-Multiplicator, dessen Nadel  $12''$  schlug. Es geschah, im Sinne negativer Ladung, ein Ausschlag bis auf  $20^{\circ}$ , während bei Anwendung von Platin in Kochsalzlösung die Nadel

<sup>1</sup> Philosophical Transactions etc. For the Year 1857. P. I. p. 131. 132.

<sup>2</sup> Vergl. z. B. E. BECQUEREL, Annales de Chimie et de Physique. 3me Série. 1846. t. XVII. p. 271; — 1847. t. XX p. 68.

<sup>3</sup> Untersuchungen u. s. w. Bd. I. S. 243.

<sup>4</sup> Untersuchungen u. s. w. Bd. II. Abth. I. S. 149.

an die Hemmung geworfen wurde.<sup>1</sup> Ich konnte mich demnach nicht bewegen finden, für gewöhnlich meine zwar höchst polarisirbaren, aber auch höchster Gleichartigkeit fähigen Platinelektroden gegen weniger polarisirbare, aber in Bezug auf Gleichartigkeit durchaus unzuverlässige Zinkelektroden zu vertauschen.

Hr. REGNAULD hatte sich freilich chemisch reinen Materials bedient, zum Beweise der Unpolarisirbarkeit der von ihm empfohlenen Combination aber keinen Versuch mitgetheilt. Was Hrn. MATTEUCCI's Angaben betrifft, so war es einmal a priori wohl sehr wenig wahrscheinlich, dass verquicktes Zink in Zinklösung unpolarisierbar sei, da man nicht begreift, wie die an der Oberfläche liegenden Quecksilbertheilchen nicht mit dem daran ausgeschiedenen Wasserstoff elektromotorisch wirken sollten. Wie sodann Zink in Chlorcalciumlösung eine unpolarisirbare Combination abgeben könne, ist gar nicht zu verstehen. [447] Hrn. MATTEUCCI's Versuche endlich sind bei weitem nicht strenge genug, um darauf eine Behauptung von so grosser praktischer Wichtigkeit für den Fortschritt der Wissenschaft zu gründen, wie die des Daseins einer wirklich unpolarisierbaren Combination. Erstens besass sein Multiplicator, obschon von 24000 Windungen, nur sehr mässige Empfindlichkeit. Bei uns führt ein mit Längs- und Querschnitt aufgelegter Ischiadnerv vom Frosch die Nadel eines solchen Multiplicators an die Hemmung, und hält sie beständig auf 40—50°. Einen Ausschlag, wie Hr. MATTEUCCI ihn an seinem Multiplicator von 24000 Windungen bei Ableitung des Muskelstromes mit Zinkelektroden in Zinklösung erhält, bekomme ich an meinem alten Multiplicator für den Muskelstrom von nur 4650 Windungen mit Platinelektroden in Kochsalzlösung.<sup>2</sup> Dann aber ist an seiner Versuchsweise auszusetzen, dass während der Zeit, die nothwendig ist, um die Nadel auf Null zu bringen und den thierischen Erreger durch einen unwirksamen feuchten Leiter zu ersetzen, die während der Dauer des Stromes vorhandene Polarisation bereits unmerklich geworden sein kann. Bei dem, übrigens von Hrn. FARADAY herrührenden Kunstgriff,<sup>3</sup> die Nadel einseitig zu hemmen, wird zwar dieser Zeitverlust vermieden. Dafür tritt jedoch der Verdacht ein, dass die Nadel an der Hemmung geklebt, oder dass sich, in Folge des Abhebens der Glocke beim Anbringen der Hemmung, die

<sup>1</sup> Untersuchungen u. s. w. Bd. II. Abth. I. S. 409.

<sup>2</sup> POGGENDORFF's Annalen u. s. w. 1843. Bd. LVIII. S. 2; — Untersuchungen u. s. w. Bd. I. S. 464 ff.; — Bd. II. 1. Abth. S. 492.

<sup>3</sup> Experimental Researches in Electricity. Reprinted from the Philosophical Transactions, vol. I. Second Edition. London 1849. Series IX. Dec. 1834. p. 332. 333. No. 1087. p. 338. No. 1103. „Blocking the needle“; — POGGENDORFF's Annalen u. s. w. 1835. Bd. XXXV. S. 428. 436.

Gleichgewichtslage der Nadel während des Versuches im Sinne des ursprünglichen Stromes verrückt habe, oder endlich dass die Hemmung zu weit im Sinne der Ladung verschoben worden sei.

Wie dem auch sei, ich durfte natürlich nicht anstehen, die Angaben der Hrn. REGNAULD und MATTEUCCI einer Prüfung von solcher Schärfe zu unterwerfen, wie die Bedeutung des Gegenstandes sie erheischt. Ich theile in dem Folgenden das, wie ich [448] glaube, nicht unwichtige, jedenfalls überraschende Ergebniss meiner Untersuchung mit. Ich bemerke übrigens hinsichtlich der Art, wie sie geführt ist, dass ich dabei weniger vom Standpunkt des Physikers ausging, der die Polarisation um ihrer selber willen erforscht, als von dem des Elektrophysiologen, dem es zunächst nur darauf ankommt, sich für seine besonderen Zwecke gewisse Kenntnisse und Hülfsmittel zu verschaffen. Daher man manche Frage, die sich hier darbot, unerledigt, ja unberührt finden wird.

Ich begann damit, einige Vorversuche mit käuflichem Zinkdraht in käuflicher Zinklösung<sup>1</sup> anzustellen. Die Drähte hatten 0·5<sup>mm</sup> Durchmesser, und wurden, damit sie ja gleichartig sein sollten, so geschnitten, dass die beiden zum Eintauchen bestimmten Enden im Draht aneinanderstiessen. Sie wurden geputzt, indem ich sie an dem zum Einklemmen bestimmten Ende mit einer Zange fasste, und sie durch feines Sandpapier hindurchzog, bis sie überall eine gleichmässig blanke Oberfläche zeigten. Dies liess sich am leichtesten erkennen, indem ich das freie Ende in Schwingungen versetzte. Sodann zog ich die Drähte so oft durch die Falten eines reinen Leintuches, bis sie keinen schwarzen Strich mehr hinterliessen. In diesem Zustand eingetaucht, verhielten sie sich am Muskel-Multipliator meist leidlich gleichartig. Am Nerven-Multipliator hingegen war kaum etwas damit anzufangen. Es gehörte eine übermenschliche Geduld dazu, um abzuwarten, dass die hier noch stets beträchtlicher Wirkungen fähigen und dabei im höchsten Grade wandelbaren Ungleichartigkeiten der Drähte einmal in einer glücklichen Stunde eine Beobachtung erlaubten. Die Nadel wurde dadurch bald auf dieser, bald auf jener Seite des Nullpunktes oft auf 20—25° beständiger Ablenkung gehalten, oder sie wanderte langsamer oder schneller über den Nullpunkt fort zwischen diesen Grenzen hin und her, so dass an Compensiren dieser der Grösse und Richtung nach völlig unbeständigen Wirkungen durch eine in den Kreis eingeführte elektromotorische Kraft auch nicht füglich zu denken [449] war. Die geringste Erschütterung

---

<sup>1</sup> Mit Zinklösung ist vor der Hand stets gesättigte schwefelsaure Zinkoxydlösung gemeint. Die käufliche Lösung ist die des Zincum sulphuricum Pharm. Bor. (nicht des venale).

eines der beiden Drähte, auch wenn dabei die Benetzung neuer Punkte der Oberfläche vermieden wurde, machte den erschütterten Draht negativ gegen den anderen, wie mir schon von früherher bekannt war.<sup>1</sup> Ueberhaupt aber schien es, als ob hier das Geschlossenhalten der eingetauchten Drähte zum Kreise, wodurch ursprünglich ungleichartige Platindrähte bald nahe oder ganz gleichartig werden, nicht nur wenig nutzte, was sich aus der vergleichsweise geringen Ladungsfähigkeit erklärt, sondern sogar schädlich wirkte. Streifen von Zinkblech statt der Drähte angewandt erwiesen sich vollends als unbrauchbar.

Was die Ladungsfähigkeit anlangt, so gelangen mir mit diesen Elektroden zwar sehr leicht ähnliche Proben wie die, durch welche Hr. MATTEUCCI die Unpolarisirbarkeit des destillirten oder verquickten Zinks in Zinklösung bewiesen zu haben glaubt. Liess ich z. B. den Muskel 5' lang die mit Zinklösung getränkten, mit Eiweisshäutchen bekleideten Bäusche mit Längs- und Querschnitt berühren, hob ihn dann ab, brachte die Nadel mittels des Beruhigungsstäbchens auf Null, was kaum länger dauert, als eine halbe Schwingung, und legte den Schliessungsbausch auf, so gab sich keine Spur von Ladung zu erkennen. Man würde sich also für gewöhnlich, wenn es sich bloss darum handelte die Ladung nicht zu sehen, zu Versuchen am Muskel-Multipliator der käuflichen Zinkdrähte in käuflicher Zinklösung bedienen können. Dass aber dennoch diese Combination nicht unpolarisierbar sei, zeigte sich sofort, als ich die Zinkdrähte ein paar Secunden lang mit einer GROVE'schen Kette, dann durch Umlegen einer Wippe schnell mit dem Muskel-Multipliator verband. Jetzt erfolgte, wie es nach jenen älteren, oben S. 44. 45 angeführten Versuchen nicht anders zu erwarten war, ein heftiger Ausschlag im Sinne negativer Ladung. Und es ward mir nicht schwer, denselben Erfolg auch mit Strömen von der Ordnung des Muskelstromes wahrnehmbar zu machen, indem ich der Wippe solche Einrichtung gab, dass Schliessung des Multipliatorkreises möglichst rasch auf Oeffnung des Kettenkreises folgte. Die Ströme erzeugte ich theils [450] mit Hülfe einer Säure-Alkali-Kette, da ich damals noch nicht auf Anwendung der Nebenschliessung zur Erzeugung passend abgestufter Ströme bei thierisch-elektrischen Versuchen verfallen war; theils diente mir dazu der Muskelstrom selber. Ich brachte nämlich zwischen den Zinkdrähten, als Nebenschliessung zum Multipliator, noch eine metallische Leitung an, deren Widerstand gegen den des Multipliators verschwand, so dass die Nadel

<sup>1</sup> Vergl. Monatsberichte u. s. w. 1854. S. 297; — MOLESCHOTT'S Untersuchungen u. s. w. 1858. Bd. IV. S. 11; — Untersuchungen u. s. w. Bd. II. Abth. II. S. 328.

auf Null blieb. Unmittelbar nachdem ich den Muskel entfernt hatte, öffnete eine eigenthümlich gebaute Wippe diese Nebenschliessung und drückte unmittelbar darauf den Schliessungsbausch auf die Zuleitungsbüchse. Unter diesen Umständen erhielt ich am Nerven-Multiplicator eine zwar sehr kleine, aber deutliche Spur von Ladung. Man bemerkt leicht, dass die zum Multiplicator angebrachte Nebenschliessung mir hier denselben Dienst leistete, wie Hr. MATTEUCCI die einseitige Hemmung der Multiplicatornadel, ohne zu denselben Bedenken Anlass zu geben.

Wurden noch schwächere Ströme angewandt, so gelang es auch mit Hülfe dieser Vorkehrungen nicht, deutliche Spuren negativer Polarisation wahrzunehmen. Hingegen gab sich, bei lange dauernder Schliessung solcher Ströme, die sonderbare Erscheinung einer positiven Polarisation kund, welche schon früher von Hr. BEETZ und Hr. MARTENS an Eisen in verdünnter Schwefelsäure und von mir selber an verquicktem Zink in Brunnenwasser beobachtet wurde.<sup>1</sup> So beständig war hier diese Erscheinung, dass ich zur Vorstellung geführt wurde, die Polarisation des Zinks in Zinklösung sei bei schwachen Strömen positiv, über eine gewisse Stromstärke hinaus negativ. Die positive Polarisation bei schwachen Strömen würde erklären, warum bei dieser Combination das Geschlossenhalten der Elektroden zum Kreise, statt die Gleichartigkeit zu befördern, sie vielmehr gefährde. Der ursprünglich vorhandene Strom würde sich selber allmählich durch positive Polarisation verstärken, statt sich durch negative Polarisation zu schwächen.

Dadurch dass ich unter denselben Umständen, wo Hr. MATTEUCCI reines und verquicktes Zink in Zinklösung keine Ladung [451] gaben, auch mit unreinem keine erhielt, während ich unter besseren Bedingungen mit diesem letzteren allerdings Ladung beobachtete, musste mir die angebliche Unpolarisirbarkeit des reinen und des verquickten Zinkes natürlich doppelt verdächtig werden. Ich beharrte indess, der Wichtigkeit der Sache halber, in meinem Entschluss, ihr auf den Grund zu gehen; und glücklicherweise bot sich mir die Gelegenheit, dies auf einem viel vollkommeneren Wege, als dem bisher betretenen, zu versuchen.

Durch die Güte meines Freundes WERNER SIEMENS stand mir nämlich die von diesem in POGGENDORFF's Annalen u. s. w. 1857. Bd. CII. S. 70 ff. beschriebene und Taf. I. Fig. 1—3 ebendasselbst abgebildete<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Untersuchungen u. s. w. Bd. I. S. 236. 610. — Vergl. oben Abh. I. S. 6.

<sup>2</sup> [Sie findet sich auch dargestellt in WIEDEMANN's Lehre vom Galvanismus und Elektromagnetismus. 2. Aufl. Braunschweig 1872. Bd. I. S. 653. — Eine noch viel zweckmässigere selbstthätige Wippe, die von den Hrn. SIEMENS und HALSKE seitdem gebaut wurde, und von der ich ihrer Freundschaft ein Exemplar verdanke, ist meines Wissens noch unbeschrieben.]

automatische Wippe zu Gebot, welche für Erforschung solcher Ladungserscheinungen, die nach einer kurze Zeit dauernden Durchströmung hinterbleiben, sehr geeignet ist, da sie Wirkungen wahrzunehmen gestattet, welche ihrer Kleinheit halber bei einmaliger Einwirkung auf die Nadel völlig spurlos vorübergehen. Ich muss diese Wippe hier als bekannt voraussetzen. Der Plan, nach dem ich verfuhr, war folgender. Der Schieber der Wippe sollte, indem er sich an die eine der Anschlagsschrauben  $m'$  und  $n'$  (s. die angeführte Figur) anlegte, den ursprünglichen Strom durch die auf ihre Ladungsfähigkeit zu prüfenden Elektroden hindurchlassen. Indem er sich an die andere der beiden Schrauben anlegte, sollte er der Ladung Gelegenheit zur Abgleichung im secundären Strome geben. Beide Kreise, der primäre und der secundäre, sollten gleichen Widerstand haben, und vergleichbare Bussolen enthalten. Es sollten die beständigen Ablenkungen bestimmt werden, in denen die beiden Bussolnadeln gehalten würden durch die sich in gleichen, sehr kurzen Zwischenräumen wiederholenden gleichen, sehr kurzen Stösse beziehlich des secundären und des primären Stromes. Das Verhältniss beider (auf eine und dieselbe Einheit zurückgeführten) Ablenkungen  $S : P = \alpha$  kann man als den Polarisationscoefficienten der betreffenden Combination für die durch den Mechanismus der SIEMENS'schen Wippe bedingten Zeitverhältnisse bezeichnen, und aus der Vergleichung der Polarisationscoefficienten [452] verschiedener Combinationen einen Schluss auf deren vergleichsweise Ladungsfähigkeit ziehen.

Bei der Ausführung dieses Planes handelt es sich natürlich zunächst darum, die Anwendung der beiden vergleichbaren Bussolen zu umgehen. Das Mittel dazu bestand darin, nur eine Bussole zu beobachten, diese aber abwechselnd in den secundären und primären Kreis einzuschalten.

Als Bussole wendete ich die von Hrn. WIEDEMANN mit Hrn. W. WEBER's Stahlspiegel und dämpfender Kupferhülse versehene LAMONT'sche Bussole<sup>1</sup> mit verschiebbaren Gewinden an, wie sie Hr. SAUERWALD hier selbst in gewohnter Vollkommenheit anfertigt. Die Entfernung der Scale vom Spiegel betrug 2285<sup>mm</sup>. Das Rollenpaar, dessen ich mich bediente, hat 12000 Windungen eines ganz feinen Kupferdrahtes, und die Bussole zeigt damit, wenn beide Rollen über der Kupferhülse zusammengeschoben sind, ohne dass dem Spiegel etwas von seiner Richtkraft genommen wird, eine Empfindlichkeit, welche sich der des Nerven-Multiplicators nähert, indem dieser, zwei seiner Grade auf einen Scalenthail gerechnet, innerhalb der ersten 55° allerdings die grössere relative, und innerhalb

<sup>1</sup> POGGENDORFF's Annalen u. s. w. 1853. Bd. LXXXVIII. S. 230; — Bd. LXXXIX. S. 504. Anmerk.

der ersten  $65^{\circ}$  die grössere absolute Empfindlichkeit besitzt, darüber hinaus jedoch der Bussole mehr und mehr nachsteht. Leider schwang der Spiegel etwas zu schnell, so dass er die kleinen Unvollkommenheiten im Gange der Wippe nicht hinlänglich durch seine Trägheit ausglich, sondern bei starken Strömen in fortwährenden kleinen Schwankungen blieb, aus deren Beobachtung auf die wahrscheinliche Gleichgewichtslage des Spiegels geschlossen werden musste.

Da die Bussole einen sehr bedeutenden Widerstand darbietet, so leuchtet ein, dass es nicht genügte, sie einfach abwechselnd in beide Kreise einzuschalten. In dem Fall, dass die Bussole sich im primären Kreise befand, wäre der primäre Strom geschwächt, hingegen die Entladung der Elektroden begünstigt gewesen; im anderen Falle wäre der primäre Strom stärker gewesen, und der Polarisationsstrom hätte einen sehr [453] grossen Widerstand zu überwinden gehabt. Um diesem Uebelstande vorzubeugen, mass ich an einem SIEMENS-HALSKE'schen Rheostat, wie er sich in dem oben angeführten Aufsatz des Hrn. SIEMENS S. 75 beschrieben, Taf. I. Fig. 4. abgebildet findet, mittels des WHEATSTONE'schen Stromnetzes einen Widerstand gleich dem der Bussole ab, und traf solche Anordnung, dass jedesmal, wenn sich die Bussole in dem einen Kreise befand, dieser Widerstand, nämlich 80 Meilen Telegraphendraht, in den anderen Kreis eingeschaltet war.

[454] Fig. 2 ist bestimmt, eine Uebersicht der Einrichtung des Versuches zu geben. Um sich darin zurechtzufinden, sehe man zuerst von den punktirten einfachen Linien ab. Dieselben kommen erst später in Betracht.

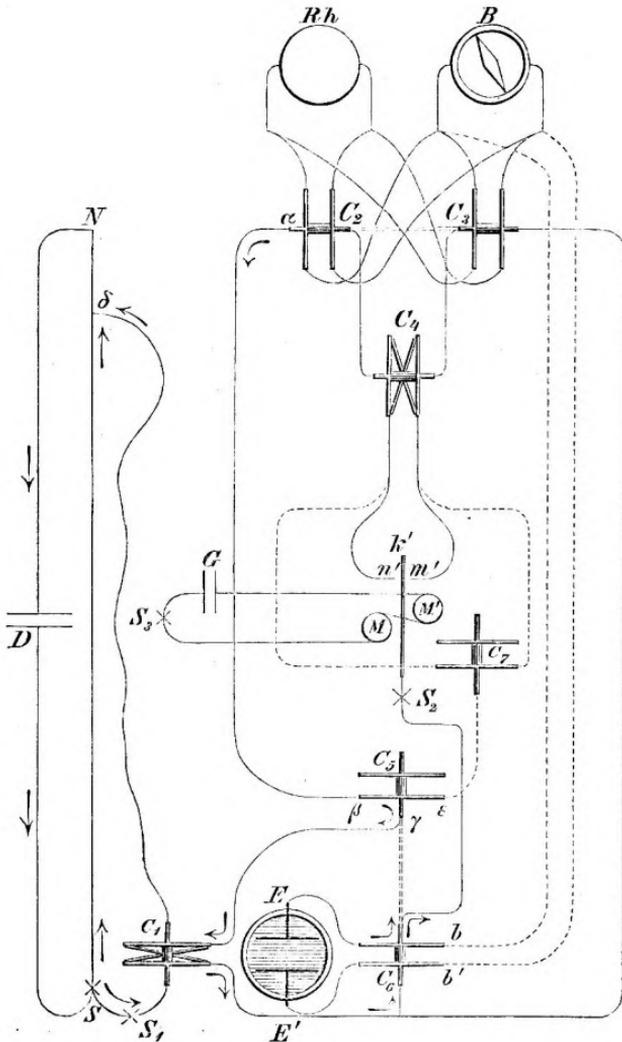
*E*, *E'* sind die auf ihre Ladungsfähigkeit zu prüfenden Elektroden. *k'* ist der Schieber der SIEMENS'schen Wippe, der während der Ruhe der Wippe durch die Feder wider den leitenden Anschlag *m'* gedrückt wird, während des Ganges, unter dem abwechselnden Einfluss der Feder und des Elektromagnetes, bald *m'*, bald den gegenüberliegenden, ebenfalls leitenden, Anschlag *n'* trifft,<sup>1</sup> und beziehlich an jedem so lange liegen bleibt, bis der Hebel seinen Hub in der anderen Richtung nahe vollendet hat.

*B* ist die Bussole, *Rh* der an Widerstand ihr gleiche Rheostat. *D* ist eine DANIELL'sche oder GROVE'sche Kette grösserer Art, für deren Beständigkeit stets die äusserste Sorgfalt getragen wurde. Von dieser Kette wurde durch Nebenschliessung der ursprüngliche Strom in folgender Art abgeleitet. *NS* ist ein gleich einer Claversaite auf einem Brett

<sup>1</sup> Die Bezeichnungen *k'*, *m'* und *n'* sind der leichteren Vergleichung halber aus Hrn. SIEMENS' Beschreibung seiner Wippe beibehalten. S. a. a. O.

ausgespannter Messingdraht von 1.75 mm Durchmesser und beiläufig 1.6 m Länge. Dieser Draht heisst der Nebenschliessdraht. Das Ende  $S$  des Nebenschliessdrahtes steht durch einen Schlüssel  $S$  in Verbindung mit der Kette sowohl als mit den Elektroden. Hier also spaltet sich, bei geschlossenem Schlüssel  $S$ , wie man in der Figur sieht, der Strom, und geht zum Theil durch den Nebenschliessdraht, zum Theil durch die

Fig. 2.



Elektroden weiter. Auf dem Wege zu den Elektroden trifft er auf einen POHL'schen Stromwender  $C_1$ , der dem Stromzweig zwischen den Elektroden die passende Richtung in Bezug auf eine schon bestehende Ungleichartigkeit giebt, also z. B., wenn negative Polarisation erwartet wird, die Richtung jener Ungleichartigkeit. In der Figur ist solche Lage der

Wippe des Stromwenders angenommen, dass der Stromzweig geradesweges weiter zur Elektrode  $E'$  geht. Auch ist hier noch ein Schlüssel  $S_1$  eingeschaltet, der jenen Stromzweig nach Belieben herstellt oder unterbricht. [455] Aus den Elektroden kehrt der Stromzweig, nachdem er andere Theile der Vorrichtung durchlaufen hat, durch die Leitung  $\alpha\beta\gamma\delta$  zurück, um sich bei  $\delta$  wieder mit dem Hauptstrome zu vereinigen. Das Ende  $\delta$  des Drahtes  $C_1$   $\delta$  ist beweglich am Nebenschliessdrahte, so dass man zwischen  $S$  und  $\delta$  ein beliebiges Stück des Nebenschliessdrahtes aufnehmen kann. Die Folge davon ist begreiflich, dass der Stromzweig zwischen den Elektroden verschiedene Stärke erlangt. Der Nebenschliessdraht ist so gewählt, dass man mittels der Verschiebung von  $\delta$  leicht Ströme von der Ordnung des Muskelstromes erzeugen kann. Beim Oeffnen des Schlüssels  $S$  aber fällt die Nebenschliessung ganz fort, und der Strom der Kette  $D$  gelangt ungeschwächt zum Elektrodenpaar. Selbst in diesem Fall aber, kann man annehmen, bleiben die Widerstände des primären und des secundären Kreises einander hinlänglich gleich, da der Widerstand der Kette  $D$  gegen den der Bussole oder des Rheostates, und der Ladungszelle, nicht in Betracht kommt.

$C_2$  und  $C_3$  sind zwei POHL'sche Stromwender ohne Kreuz, und, wie die ihre Wippen verbindende punktirte Doppellinie anzeigen soll, mit gekuppelten Wippen. Diese Anordnung ist derselben Dienste fähig, welche die neulich von Hrn. WILD beschriebene Wippe leistet.<sup>1</sup> Die Doppelwippe  $C_2$   $C_3$  war es, die, wie man leicht versteht, wenn sie nach unten in der Figur umgelegt war, den ursprünglichen Strom durch die Bussole und den secundären durch den Rheostat liess, wenn nach oben, die umgekehrten Verbindungen herstellte. Der Stromwender mit Kreuz  $C_4$  bewirkt, dass man abwechselnd die Contactstelle  $m'$  in den Kreis des ursprünglichen, die  $n'$  in den des secundären Stromes aufnehmen könne, und umgekehrt.  $S_2$  ist ein Schlüssel, welcher in den dem primären und dem secundären Kreise gemeinsamen Theil der Leitung eingeschaltet, in jedem Augenblick die Nichtveränderung des Nullpunktes zu controliren erlaubt. Endlich  $MM'$  stellt den Elektromagnet der [456] SIEMENS'schen Wippe,  $G$  die zugehörige Gangkette, bestehend aus zwei GROVE'schen Elementen grösserer Art,  $S_3$  den Schlüssel vor, der die Wippe in Gang und in Ruhe setzt.

Sendet man einen beständigen Strom durch die eine oder andere

<sup>1</sup> Die NEUMANN'sche Methode zur Bestimmung der Polarisation und des Uebergangswiderstandes, nebst einer Modification derselben. Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich. 2. Jahrgang. 1857. S. 213. — Vergl. unten Abh. X. §. II. Die Doppelwippe.

der beiden Contactstellen  $m'$  und  $n'$  der im Gange begriffenen SIEMENS'schen Wippe, so bleibt ein gewisser Bruchtheil der Stromstärke übrig, den man als Coëfficienten der bezüglichen Contactstelle bezeichnen kann. Die Wippe arbeitet um so vollkommener, je gleicher und je grösser zugleich die beiden Coëfficienten sind. Im besten Zustande der Wippe unterscheiden sich beide Coëfficienten um keinen in Betracht kommenden Bruchtheil ihrer Grösse von einander, und zwar erreichen sie dabei den Werth von  $\frac{1}{2.6}$ . Es stellt sich aber die Nothwendigkeit heraus, die Coëfficienten mit Leichtigkeit öfter revidiren zu können, und kleine Veränderungen ihres Werthes, die sich aus unbekanntem Gründen dann und wann einfänden, durch etwas veränderte Spannung der Federn (vergl. die Beschreibung der Wippe a. a. O.) zu berichtigen. Zu dieser Revision diente die in der Figur durch die punktirten einfachen Linien angedeutete Anordnung.  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$  sind Stromwender ohne Kreuz. Die Wippen von  $C_5$  und  $C_6$  sind gekuppelt. Wird die Doppelwippe  $C_5$   $C_6$  von  $E'$ ,  $E$ ,  $\beta$  nach  $b'$ ,  $b$ ,  $\varepsilon$  umgelegt, und die Wippe des Stromwenders  $C_4$  ausgehoben, so geht der von dem Nebenschliessdraht abgeleitete Stromzweig statt durch die Elektroden  $E$ ,  $E'$  durch die Bussole, und, je nach der Lage der Wippe  $C_7$ , durch die eine oder die andere Contactstelle. War die SIEMENS'sche Wippe gut im Stande, so durfte der Spiegel das schnelle Umlegen der Wippe  $C_7$  nur durch ein Zucken nach der Ruhelage hin beantworten.

Ausserdem wurden, zu grösserer Sicherheit, die Versuche stets so angestellt, dass jede Contactstelle einmal in den primären und einmal in den secundären Kreis eingeschaltet wurde. Dies gab zwei Paar Ablesungen,  $P_{m'}$ ,  $S_{n'}$  und  $P_{n'}$ ,  $S_{m'}$ . Da aber auch noch die Richtung des primären Stromes durch das Elektrodenpaar umgekehrt wurde, so setzte sich schliesslich jede Bestimmung des Polarisationscoëfficienten in dem oben S. 49 gegebenen Sinne aus acht Ablesungen zusammen, welche den [457] acht möglichen Combinationen der beiden Lagen der Doppelwippe  $C_2$   $C_3$ , der Wippe  $C_4$ , und der  $C_1$  entsprachen.

Sollte die Polarisation nach längerer Dauer des ursprünglichen Stromes beobachtet werden, so brachte ich mittels des Schlüssels  $S_3$  die SIEMENS'sche Wippe in Ruhe, und legte die Doppelwippe  $C_2$   $C_3$  nach oben, die Wippe  $C_4$  aber nach unten in der Figur um, wodurch die Bussole und die Contactstelle  $m'$ , gegen welche die Feder den Schieber drückt, in den secundären Kreis geriethen. Dann fixirte ich durch einen Keil den Hebel der SIEMENS'schen Wippe in der Lage, die ihm der Elektromagnet zu ertheilen strebt, und hielt so, bei geöffnetem secundären Kreise, den primären Kreis dauernd geschlossen. Wurde im gegebenen

Augenblick der Keil fortgezogen, so fiel der Hebel, der Feder gehorchend, vom Magnet ab, gleich als wäre dieser durch Oeffnen seiner Gangkette entmagnetet worden, nur, da kein magnetischer Rückstand den Fall verzögerte, noch geschwinder, und führte zuletzt mit grosser und stets gleicher Geschwindigkeit den Schieber in die Lage über, wo er den secundären Kreis schloss. Diese Beobachtungsweise der Ladung soll zum Unterschiede von der erstbeschriebenen, zu der die SIEMENS'sche Wippe eigentlich allein bestimmt ist, die zweite heissen. Als dritte endlich gelte die selten angewandte Versuchsweise, wobei die Ladung im primären Kreise selber nach Aufhören des ursprünglichen Stromes beobachtet wurde. Hiezu genügte es, bei ruhender Wippe und bei Gegenwart der Bussole im primären Kreise, im gegebenen Augenblick einen in dem Hauptkreis *DNS* der Kette selber angebrachten Schlüssel zu öffnen.

Bemerkt zu werden verdient noch, dass ich es zur Erleichterung des Vergleiches der primären und secundären Wirkung bequem gefunden hatte, die Leitungen, wie es sich aus der Figur ergibt, so anzuordnen, dass negative Ladung im secundären Kreise den Spiegel in derselben Richtung ablenkte, wie der ursprüngliche Strom.

Ich begann damit zuzusehen, wie sich die Ladung einiger in Ansehung ihrer Polarisirbarkeit bereits besser gekannten Combinationen an meiner Vorrichtung gestalten würde. Wo es nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, hatten die auf ihre [458] Ladungsfähigkeit zu prüfenden Elektroden die Form von Drähten von 0.5<sup>mm</sup> Durchmesser und tauchten bei 1<sup>cm</sup> Abstand von einander 2<sup>cm</sup> tief in die Flüssigkeit.

1) Platin in verdünnter Schwefelsäure ( $\text{SO}_4 \text{ H} : \text{HO} :: 1 : 5$  dem Volum nach). Die elektromagnetischen Wirkungen des primären und des secundären Stromes ergaben sich als völlig gleich, so dass rasches Umlegen der Doppelwippe  $C_2 C_3$ , oder Vertauschen beider Wirkungen mit einander an der Bussole, sich im Fernrohr nur durch ein Zucken des Spiegels nach der Ruhelage hin bemerklich machte.  $\alpha$  (s. oben S. 49) war also hier = 1. In Uebereinstimmung damit sah man, bei der dritten Beobachtungsweise, den primären Strom beim Schliessen des Schlüssels  $S_2$  augenblicklich bis auf einen sehr kleinen Bruchtheil verschwinden, und beim Oeffnen des im Hauptkreise befindlichen Schlüssels, auch nach kürzester Frist, einen negativen Ausschlag von sehr nahe gleicher Grösse mit dem primären erfolgen. Die Gleichheit der primären und secundären Wirkung hörte übrigens, wie sich nach den bekannten Gesetzen der Polarisation erwarten liess, auf, wenn die Stärke des primären Stromes eine gewisse Grenze überschritt. Schon bei Anwendung eines einzigen, nicht durch Nebenschliessung geschwächten Daniells fing die primäre Wirkung zu überwiegen an; bei fünf DANIELL'schen Gliedern

war  $\alpha$  nur noch etwa  $= \frac{1}{2}$ , wozu noch kommt, dass jetzt der secundäre Kreis dem primären an Widerstand bedeutend nachstehen musste.

Platinplatten, die sich in 1<sup>cm</sup> Abstand 2 Quadratcentimeter benetzter Oberfläche zuehrten, zeigten ganz dieselben Erscheinungen.

2) Platin in gesättigter Kochsalzlösung. Drähte und Platten. Ganz dieselben Erscheinungen.

3) Platin in rauchender Salpetersäure. Diese Combination gilt allgemein für unpolarisierbar, und ich selber habe früher einen Versuch beschrieben, der dies zu beweisen scheint. Die durch den Strom einer GROVE'schen Kette, in deren Kreis Platinelektroden in rauchender Salpetersäure eingeschaltet waren, in beständiger Ablenkung gehaltene Nadel zeigte keinen merklichen positiven Ausschlag, als der Strom im Elektrodenpaare mittels einer Wippe so rasch wie möglich um- [459] gekehrt wurde;<sup>1</sup> eine Beobachtungsweise der Ladungen, die wir im Gefolge der bereits früher aufgezählten hier beiläufig noch als die vierte bezeichnen können. Hr. PFLÜGER hat neuerlich, bei Wiederholung dieses Versuches, unter denselben Umständen nur 1° Ausschlag beobachtet, wo Kupferelektroden in schwefelsaurer Kupferoxydlösung 20° Ausschlag gaben.<sup>2</sup> Indessen ist nicht zu übersehen erstens, dass bei dieser Versuchsweise die Empfindlichkeit der Nadel nothwendig vermindert ist, selbst wenn man sich, wie Hr. PFLÜGER that, in den empfindlichen Breiten der Theilung hält; zweitens, dass, in meinem Falle bestimmt, in Hrn. PFLÜGER's Falle höchst wahrscheinlich, Elektroden von grösserer Oberfläche angewendet wurden. Mit Drähten als Elektroden zeigt die SIEMENS'sche Wippe, dass diese Combination noch einen gewissen und zwar gar nicht so geringen Grad von Ladungsfähigkeit besitzt. Ich bemerke, dass die Säure tief braunroth gefärbt war, stark rauchte, und bei 26·9° C. 1·49 Dichte besass. Dennoch war mit Strömen von der Stärke des Muskelstromes  $\alpha = \frac{1}{33}$ , mit ungeschwächtem Daniell  $= \frac{1}{37}$ . Auch als ganz einfach die oben S. 54 als zweite bezeichnete Versuchsweise mit einem solchen Daniell und 2' Durchströmung in's Werk gesetzt wurde, erfolgte ein Ausschlag von 40 Scalentheilen. Da in dieser Combination der Wasserstoff an der negativen Elektrode auf Kosten der Salpetersäure oxydirt wird, so hat man sich vermuthlich zu denken, dass diese Polarisation von der elektromotorischen Wechselwirkung des Platins und des Sauerstoffs an der positiven Elektrode herrührt, welche das

<sup>1</sup> Untersuchungen u. s. w. Bd. II. Abth. I. S. 379.

<sup>2</sup> Untersuchungen über die Physiologie des Electrotonus. Berlin 1859. S. 449. 450.

Platin noch negativer mache, als es schon durch Berührung mit den hohen Oxydationsstufen des Stickstoffs wird.

4) Silber in gesättigter salpetersaurer Silberoxydlösung. Auch diese für unpolarisierbar geltende Combination liess an der SIEMENS'schen Wippe unter Umständen bedeutende Ladungen hervortreten, bot aber noch ausserdem eine sehr merkwürdige Erscheinung dar. Ich fand nämlich mit [460] Strömen von der Ordnung des Muskelstromes  $\alpha = \frac{1}{1.7}; \frac{1}{1.6}$ : ein Maass der Ladungsfähigkeit etwa so als ob gar keine Vorkehrung zur Beseitigung der Ladung wäre getroffen worden. Hingegen mit ungeschwächtem Daniell ward  $\alpha$  nur  $= \frac{1}{125}; \frac{1}{138}$  gefunden. Dies rührte nicht allein davon her, dass die Stärke des Polarisationsstromes überhaupt langsamer wächst als die ursprüngliche Stromstärke. Sondern indem ich bei arbeitender Wippe die secundäre Wirkung dauernd beobachtete, während ich die Länge der Nebenschliessung zwischen  $S$  und  $\delta$  stetig wachsen liess, zeigte sich's, dass die absolute Grösse der secundären Wirkung in Bezug auf die primäre Stromstärke ein Maximum habe. Ich ziehe vor, mich jeder Aeussereung über die muthmaassliche Ursache dieser Erscheinung zu enthalten, erlaube mir aber, sie der Aufmerksamkeit derjenigen zu empfehlen, welche die Elektrolyse zum Gegenstand ihrer Untersuchungen machen.

5) Kupferdrähte in verdünnter Schwefelsäure von der unter (1) angegebenen Concentration waren zu ungleichartig, um einigermaassen genauere Beobachtungen zu gestatten. Als sie nur mit den Spitzen eintauchten, gelangen einige Ablesungen, wonach bei Strömen von der Ordnung des Muskelstromes  $\alpha$  hier etwa  $= \frac{1}{1.5}$  sein würde.

6) Kupferelektroden in schwefelsaurer Kupferoxydlösung verhielten sich auch nur selten gleichartig genug für meinen Zweck. Es zeigte sich, dass mit dieser Combination die Polarisation für Ströme von der angegebenen Ordnung an der SIEMENS'schen Wippe fast unmerklich war. Sie ward erst messbar, als die ganze Länge des Nebenschliessdrahtes in den primären Kreis aufgenommen worden war. Unter diesen Umständen bestimmte ich  $\alpha$  zu höchstens  $\frac{1}{155}$ . Nicht erheblich kleiner fiel  $\alpha$  bei Anwendung eines ungeschwächten Daniells aus. Während demnach bei der oben S. 55 als vierten bezeichneten Beobachtungsweise Kupfer in Kupferlösung viel stärkere Ladung giebt, als Platin in Salpetersäure, übertrifft an der SIEMENS'schen Wippe die secundäre Wirkung der letzteren Combination die der ersteren um etwa das Fünffache; ein Widerspruch zwi- [461] schen den Ergebnissen beider Methoden, auf den

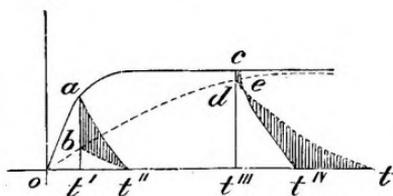
wir unten werden zurückzukommen haben. Schon hier können wir ihm entnehmen, dass die gewöhnlichen Beobachtungsweisen nicht ausreichen, wenn es sich darum handelt, einer Combination die Ladungsfähigkeit abzusprechen, sondern dass man in dieser Beziehung mindestens noch eine Vorrichtung nach Art der SIEMENS'schen Wippe zu befragen habe.

7) Käufliches Zink in käuflicher Zinklösung. In der That lehrt denn auch die SIEMENS'sche Wippe sofort, dass diese Combination nicht allein, den oben S. 47 berichteten Erfahrungen entgegen, durch Ströme von der Ordnung des Muskelstromes Ladung im gewöhnlichen, negativen Sinn annimmt, sondern dass diese Ladung sogar, unter übrigens gleichen Umständen, die des Kupfers in Kupferlösung ganz ungeheuer übertrifft.  $\alpha$  nämlich ward hier, so genau als die Ungleichartigkeiten es gestatteten, zu  $\frac{1}{5.5}$ ,  $\frac{1}{3.3}$ , ja einmal zu  $\frac{1}{2.3}$  bestimmt. Mit dem Strome

des ungeschwächten Daniells war  $\alpha$  nur  $= \frac{1}{79.3}$ , also relativ sehr viel kleiner, jedoch nicht, wie beim Silber in Silberlösung, auch absolut kleiner als mit den schwachen Strömen.

Es fragte sich nun natürlicherweise vor Allem, wie es komme, dass ich früher bei langer Schliessung schwacher Ströme durch die Zinkelektroden positive, mit starken Strömen aber negative Polarisation beobachtet habe. Die Wiederholung des Versuches an der Busssole, statt am Multiplicator, liess vermöge der geringen Schwingungsdauer des Spiegels einen Umstand hervortreten, welcher den Schlüssel hierzu gab. Es zeigte sich nämlich, bei der zweiten Beobachtungsweise, zuerst stets ein kleiner negativer Ausschlag, von etwa einem Scalentheile, und dann erst wurde der Spiegel im Sinn der positiven Polarisation abgelenkt. Das unreine Zink in Zinklösung besitzt also wohl beide Arten von Polarisation zu gleicher Zeit, die gewöhnliche negative, und die unregelmässige positive, so dass man in Wahrheit stets nur den Unterschied beider zu sehen bekommt. Die beiden Polarisationen befolgen aber in Bezug auf ihr Wachstum mit der Dauer des ursprünglichen Stromes und auf ihre [462] Abnahme nach dessen Aufhören ein verschiedenes Gesetz, wie dies in Fig. 3 vorgestellt ist. Die Abscissen  $Ot$  bedeuten die Zeiten, die aus-

Fig. 3.



gezogenen Curven gehören der negativen, die punktirten Curven der positiven Polarisation an. Die negative Polarisation wächst mit der Dauer der Schliessung bis zu einer gewissen Grenze rascher als die positive, nimmt aber auch nach Unterbrechung des primären Stromes schneller ab. Wird dieser daher, wie es in der SIEMENS'schen Wippe der Fall ist, bereits nach sehr kurzer Zeit, z. B. bei  $t'$ , unterbrochen, so erhält man eine durch den schraffirten Flächenraum  $abt''$  gemessene, rein negative, secundäre Wirkung. Wird dagegen die Kette erst bei  $t'''$  geöffnet, so fällt die secundäre Wirkung doppelsinnig aus, indem ein kleiner negativer Vorschlag, gemessen durch  $cde$ , der grösseren positiven Hauptwirkung vorangeht, die durch  $et^{IV}t$  vorgestellt wird. Ja es scheint, obwohl es mir nicht gelang diesen Zustand künstlich herbeizuführen, dass bei fortgesetzter Schliessung eines Stromes von gewisser Schwäche die positive Polarisation die negative sogar an Grösse übertreffen kann, so dass die beiden Curven zuletzt einander schneiden. Man würde sonst nicht verstehen, wie Zinkelektroden in Zinklösung durch Geschlossenstehen zur Kette ungleichartiger statt gleichartiger werden können. Ausserdem findet allem Anschein nach auch noch eine verschiedene Abhängigkeit der beiden Arten von Polarisation von der Stärke des ursprünglichen Stromes statt, der Art, dass die positive Polarisation viel langsamer mit der Stromstärke wächst. So wird es erklärlich, dass bei grösserer Stärke des ursprünglichen Stromes, bei Anwendung z. B. eines ungeschwächten Daniells, die positive Polarisation nicht beobachtet wird. Die unregelmässigen Wirkungen, welche nach Abgleichung der starken negativen Polarisation in diesem Falle meist hinterbleiben, gestatten keine sichere Aussage darüber, ob [463] die positive Polarisation dabei noch spurweise wahrnehmbar sei oder nicht.

Wie dem auch sei, hält man zunächst nur die Empfänglichkeit des unreinen Zinks in Zinklösung für die gewöhnliche, bei weitem wichtigere negative Ladung im Auge, so haben wir also gefunden, dass diese Combination kaum weniger polarisirbar ist als Kupfer in verdünnter Schwefelsäure. Es ist danach wohl hinlänglich klar, dass Elektroden, welche, bei der gewöhnlichen Art der Untersuchung, wie sie von Hrn. MATTEUCCI in's Werk gesetzt wurde, gar keine, und bei den oben von uns angewandten, schon etwas schärferen Prüfungen nur eine äusserst schwache Spur von Ladung wahrnehmen lassen, dennoch in sehr hohem Grade ladungsfähig sein können; und nicht minder klar, nach diesen Vorgängen, dass die Untersuchung über das dem reinen oder verquickten Zink in Zinklösung zukommende Maass von Polarisation völlig von vorn anzufangen habe.

8) Reines Zink in reiner Zinklösung. Das reine Zink, dessen

ich mich bediente, hatte Hr. Apotheker VORGT die Güte gehabt, durch wiederholte Destillation darzustellen. Zuletzt war es, was besser wäre vermieden worden, in einer eisernen Höllesteinform, obschon allerdings bei möglichst niedriger Temperatur, in Stangen gegossen worden. Aus einem Theile dieser Stangen wurden in einer Form aus sogenanntem Blaustein (worin zinnerne Soldaten gegossen werden), später, da der Blaustein, obschon vorgewärmt, absplitterte, in einer Gypsform, Platten von 25<sup>mm</sup> Breite und 60<sup>mm</sup> Länge gegossen. Allein ich musste auf den Gebrauch so grosser Platten verzichten, weil es schlechterdings unmöglich war, mit den Ungleichartigkeiten fertig zu werden. Ich brach daher die an den Stangen haftenden flügelartigen Lappen, welche sich durch das Eindringen des geschmolzenen Metalls zwischen beide Hälften der Form gebildet hatten, in schmale Leisten, und schabte deren Oberfläche mit der scharfen Kante einer gesprungenen Glasscheibe rein. Diese möglichst reinen Zinkoberflächen tauchte ich in gesättigte reine schwefelsaure Zinkoxydlösung, die ich Hrn. HEINRICH ROSE verdankte. Auch so liess die Gleichartigkeit viel zu wünschen übrig, jedoch war sie genügend, um gute Beobachtungen an der SIEMENS'schen Wippe zu gestatten. Es zeigte sich aber, [464] mit Strömen von der Ordnung des Muskelstromes, negative Polarisation eben so stark, wie beim käuflichen Zinkdraht, welche eben so schnell wie dort mit wachsender Stärke der Ströme abnahm. Mit den schwächsten Strömen nämlich fand ich  $\alpha = \frac{1}{2.9}$ , mit den stärksten, die der Nebenschliessdraht bei Anwendung eines Daniells zuließ,  $= \frac{1}{3.4}$ , mit dem ungeschwächten Strom des Daniells aber nur noch  $= \frac{1}{78.3}$ . Auch hier überzeugte ich mich davon, dass die absolute Grösse der secundären Wirkung nicht, wie beim Silber, ein Maximum in Bezug auf die Stromstärke besitzt.

Dagegen war bei dem reinen Zink im Gegensatz zum käuflichen keine deutliche Spur von positiver Polarisation zu bemerken. Bei der zweiten Beobachtungsweise gab sich nach langem Schlusse der primären Kette unter denselben Umständen, wo das unreine Zink die doppel-sinnige Polarisation zeigt, nur eine lebhafte und nachhaltige negative Wirkung kund.

Es war danach klar, dass die positive Polarisation nicht dem Zink selber, sondern einer Verunreinigung des Zinks angehöre, und zwar wahrscheinlich dem Eisen, da nämlich Eisen bisher das einzige bekannte Metall ist, welches positive Polarisation besitzt. Doch ist unter den Flüssigkeiten, in denen Hr. BEETZ diese Erscheinung beobachtete, schwefelsaure Zinkoxydlösung nicht genannt, die zu prüfen er keinen Grund

hatte. Ich versuchte deshalb, wie sich Eisenelektroden in dieser Flüssigkeit verhalten.

9) Eisen in Zinklösung. Ich fand, dass zwei Stücke Ilsenburger Eisendraht darin sehr gut gleichartig wurden; dass sie an der SIEMENS'schen Wippe, mit Strömen von der Ordnung des Muskelstromes, starke negative Polarisation zeigten ( $\alpha = \frac{1}{1.7}; \frac{1}{2.6}$ ); dass sie aber bei der zweiten Beobachtungsweise nach langer Durchströmung genau wie das unreine Zink einen doppelsinnigen Ausschlag gaben, zuerst einen deutlichen negativen Vorschlag, dann eine lang anhaltende positive Wirkung.

Die chemische Analyse des unreinen Zinkdrahtes, die Hr. HEINRICH ROSE die Güte hatte, in seinem Laboratorium aus- [465] führen zu lassen, wies denn auch darin eine gewisse Menge Eisen nach. Auch das destillierte Zink ward bei derselben Gelegenheit nicht ganz frei von dieser Verunreinigung gefunden. Möglich, dass diese Verunreinigungen es waren, von welchen auch die negative Polarisation meines destillierten Zinks herrührte. Möglich, dass Hrn. MATTEUCCI's Zink einen Grad der Reinheit besass, bei dem es auch an meinen Vorrichtungen keine negative Polarisation gezeigt haben würde. Indessen fehlt der chemische Beweis für jene Reinheit, so gut wie der physikalische für diese Nichtladungsfähigkeit, und was jene Möglichkeiten in hohem Grade unwahrscheinlich macht, ist der Umstand, dass sich in meinen Versuchen zwischen der Empfänglichkeit des käuflichen und der des gereinigten Zinks in Zinklösung für die negative Ladung gar kein Unterschied ergeben hat.

Wie dem auch sei, bei der ungemeinen Schwierigkeit, sich Zink in diesem Zustande vollkommener Reinheit zu verschaffen, würde den Elektrophysiologen mit dem Vorschlage des Hrn. JULES REGNAULD nicht geholfen sein, da sie immer erst der SIEMENS'schen Wippe bedürfen würden, um sich zu überzeugen, dass ihre Zinkelektroden nicht ladungsfähig seien, und es in dieser Ungewissheit viel bequemer für sie sein würde, sich des käuflichen Kupfers in käuflicher Kupferlösung zu bedienen, welche Combination, nach meinen Versuchen, eine ohne Vergleich kleinere Ladungsfähigkeit besitzt, als jedenfalls schon sehr sorgfältig gereinigtes Zink.

Vielleicht würde die galvanoplastische Darstellung des Zinks ein Mittel abgeben, sich ein minder ladungsfähiges Metall zu verschaffen, als das meinige war. Ich habe keine Veranlassung mehr gehabt, diesen Versuch anzustellen, auch nicht mich um chemisch noch besser gereinigtes Zink zu bemühen, da die folgenden Ergebnisse diese Bemühungen von dem praktischen Standpunkte aus, den ich erwähntermassen hier einnahm, als überflüssig erscheinen liessen.

10) Verquicktes Zink in Zinklösung. Ich ging nun nämlich

auch noch, und zwar, wie ich schon oben S. 44. 45 andeutete, mit sehr geringen Erwartungen, an die Untersuchung der Ladungsfähigkeit des verwickelten Zinks in Zinklösung. Wie gross war mein Erstaunen, als ich zunächst fand, dass zwei beliebige Stücke Zink auf beliebige Art reichlich [466] verwickelt, sich in Zinklösung nicht allein an der Bussole, sondern sogar am Nerven-Multiplicator absolut gleichartig verhielten. Zuerst reinigte ich die Zinkdrähte oder -Bleche sorgfältig mit Sandpapier, verwickelte sie mit reinem Quecksilber mittels chemisch reiner Schwefelsäure, und tauchte sie in die chemisch reine Zinklösung. Dann dreister werdend erkannte ich Schritt für Schritt, dass alle diese Vorsichtsmaassregeln unnütz seien, und dass zwei beliebige Stücke ganz gemeinen Zinkbleches, wie es zu Klempnerarbeiten gebraucht wird, mit altem schmierigem Quecksilber und roher Salzsäure verwickelt, mit Wasser abgespült und mit Fliesspapier abgetrocknet, sich in käuflicher Zinklösung bei einer benetzten Oberfläche von mehreren Quadratrollen nach wenigen Augenblicken am Nerven-Multiplicator absolut gleichartig verhalten. So vollkommen ist diese Gleichartigkeit, dass ich, ehe ich mich an den Anblick gewöhnt hatte, immer in Versuchung kam zu prüfen, ob denn auch der Kreis wirklich geschlossen sei, da beim Schliessen und Oeffnen durchaus keine Spur von Bewegung, sei's des Spiegels, sei's der Nadel, bemerklich wurde, nicht anders als ob der Kreis entweder an einer zweiten Stelle offen oder rein metallisch gewesen wäre. Mit wie geringer Sorgfalt diese Gleichartigkeit erzielt werde, die das Beste weit hinter sich lässt, was nach meiner Vorschrift mit allem Fleiss zubereitete Platinelektroden leisten, geht wohl am deutlichsten aus folgendem Versuch hervor. Aus einer DANIELL'schen Säule griff ich auf's Gerathewohl zwei Zinkcylinder von beiläufig 33<sup>mm</sup> Durchmesser heraus, von denen, wie sich ergab, der eine schon mehrmals, der andere noch nicht gebraucht worden war, und tauchte diese, nachdem sie, um an dem gebrauchten Cylinder etwa haftendes Kupfer zu entfernen, mit Wasser abgespült und mit Fliesspapier abgetrocknet worden waren, einander möglichst nahe 50<sup>mm</sup> tief in Zinklösung, wobei also die benetzte Oberfläche jedes Cylinders über 50 Quadratcentimeter betrug. Es erfolgte zwar im ersten Augenblick ein ziemlich starker Ausschlag am Nerven-Multiplicator, sehr bald aber kam auch hier die Nadel absolut auf Null, und blieb dasselbst, auch wenn der Kreis minutenlang geöffnet und dann wieder geschlossen wurde.

Die Abgleichung dieser im Anfang vorhandenen Ungleichartigkeiten beruht demnach, wie die Folge noch deutlicher leh- [467] ren wird, nicht auf Polarisation, wie die Abgleichung der Platinelektroden in Kochsalzlösung, welche bis zu einem gewissen Grade deshalb stets nur eine

scheinbare ist. Die Abgleichung des etwa beim ersten Eintauchen sich kundgebenden Unterschiedes findet denn auch hier ebensowohl bei offenem wie bei geschlossenem Kreise statt. Die so unbegreiflich leicht erreichte vollkommene Gleichartigkeit wird eben so leicht, ohne alle besonderen Vorsichtsmaassregeln, in's Unbegrenzte erhalten. Zwar beobachtet man am Nerven-Multiplicator, wenn von zwei verquickten Zinkplatten die eine um die andere tiefer in die Zinklösung getaucht wird, jedesmal bei Benetzung neuer Punkte der einen Platte einen Ausschlag von wenigen Graden, der diese Platte als negativ gegen die andere anzeigt, und etwas stärker negativ wird von zweien verquickten Zinkelektroden, die man zwischen den mit Zinklösung benetzten Fingern beider Hände hält, diejenige, auf welche man einen Druck ausübt oder ausüben lässt.<sup>1</sup> Dies ist aber auch Alles, was hier noch von den zahlreichen Umständen übrig ist, wodurch sonst gleichartige Elektroden ungleichartig werden. Man kann die eine der beiden Platten, nachdem sie einmal vollständig benetzt worden, an die Luft heben und wieder eintauchen, man kann sie in der Zinklösung schütteln, wie man will, sie zwischen den Lagen eines mit Zinklösung getränkten Bausches drücken:<sup>2</sup> das Gleichgewicht am Nerven-Multiplicator wird nicht gestört. Das Wasser der Zinklösung verdunstet, Krystalle schiessen in der Flüssigkeit an den Platten an oder bekleiden sie über deren Spiegel, und nach Wochen findet man die Platten in der zurückbleibenden nichtleitenden Krystallmasse eingewachsen, ohne dass während dieser ganzen Zeit die Nadel den Nullpunkt auch nur um einen Grad verlassen hätte. Diese, ich wiederhole es, jede Vorstellung übersteigende Gleichartigkeit findet in ganz gleicher Weise statt, ob die beiden Zinkplatten erst eben verquickt seien und die Tropfen flüssigen Amalgams noch daran herunterfliessen; ob sie seit Wochen in den krystallinischen Zustand übergegangen seien; endlich gar, was wohl als das Wunderbarste erscheint, ob deren eine [468] sich in dem einen, die andere in dem anderen dieser Zustände befinde.

Schon durch diese Eigenschaft einer unübertroffenen mit leichtester Mühe zu erzielenden und zu erhaltenden Gleichartigkeit würde diese Combination, wie ich nicht zu bemerken brauche, eine höchst werthvolle Bereicherung nicht bloss des electrophysiologischen, sondern des galvanischen Apparates überhaupt sein. Allein meine Ueberraschung steigerte

<sup>1</sup> Vergl. Monatsberichte u. s. w. 1854. S. 288 ff.; — MOLESCHOTT'S Untersuchungen u. s. w. 1858. Bd. IV. S. 1 ff.; — Untersuchungen u. s. w. Bd. II. Abth. II. S. 321.

<sup>2</sup> Vergl. Monatsberichte u. s. w. 1854. S. 293; — MOLESCHOTT'S Untersuchungen u. s. w. 1858. Bd. IV. S. 6; — Untersuchungen u. s. w. Bd. II. Abth. II. S. 324.

sich noch, als ich nun ferner fand, dass die mit Hülfe der SIEMENS'schen Wippe bestimmte Ladungsfähigkeit dieser Combination in der That verschwindend klein, jedenfalls unvergleichlich kleiner sei, als die irgend einer anderen bisher bekannten Combination. Mit Strömen von der Ordnung des Muskelstromes liess die Wippe keine Spur davon erkennen. Noch als bei verminderter Empfindlichkeit der Bussole und Anwendung eines ungeschwächten Daniells  $P_{m'}$ ,  $P_{n'}$  etwa 300 Scalentheile betrogen, waren  $S_{n'}$ ,  $S_{m'}$  schlechterdings nicht wahrnehmbar, d. h. sie betrogen ganz gewiss nicht 0·2, ja schwerlich 0·1 Scalentheil. Ich fahndete darauf mittels eines Verfahrens, bei dem mir auch eine so kleine Spur von Ladung nicht entgehen konnte, nämlich indem ich, bei arbeitender Wippe und geschlossenem secundären Kreise, in dem die Bussole befindlich war, das Auge am Fernrohr, den primären Kreis mittels des Schlüssels  $S_1$  abwechselnd öffnete und schloss, oder gar den primären Strom zwischen den Elektroden mittels des Stromwenders  $C_1$  ab und zu umkehrte. Erst als ich die Nebenschliessung fortliess, und mit beiden Rollen im Abstand von 0<sup>mm</sup> eine GROVE'sche Kette grösserer Art als Quell des primären Stromes benutzte, erschien negative Ladung der Zinkdrähte in bestimmbarer Grösse, nämlich etwa 1·2 Scalentheil betragend. Die primäre entsprechende Wirkung, mit nur einer Rolle in 100<sup>mm</sup> Abstand beobachtet, während die andere an einer anderen Stelle des Kreises eingeschaltet war, betrug 120 Scalentheile. Die Wirkung einer Rolle bei 100<sup>mm</sup> verhält sich zu der bei 0<sup>mm</sup> Abstand :: 1 : 26·85. Daraus ergibt sich

$$\alpha = \frac{1 \cdot 2}{2 \times 26 \cdot 85 \times 120} = \frac{1}{5370}$$

Diese Zahl wird sich, für den vorliegenden Fall, nicht weit von der Wahrheit entfernen. Indessen soll sie vorzugsweise dazu [469] dienen, eine Vorstellung von der Ordnung der Grösse zu geben, um die es sich hier handelt. Denn erstens lag aus mancherlei Gründen die Messung einer so kleinen Ablenkung an der Grenze meiner Beobachtungsmittel, zweitens schien der Werth von  $\alpha$  Schwankungen unterworfen zu sein, da ich es einigemal nicht unbeträchtlich grösser ( $\frac{1}{3000}$ ), anderemale aber auch wieder sehr viel kleiner gefunden habe, so dass die secundäre Wirkung der GROVE'schen Kette bei voller Empfindlichkeit der Bussole ganz unmerklich war. Nimmt man an, dass mir 0·2 Scalentheil secundärer Wirkung entgangen seien, so konnte doch  $\alpha$  in diesen Fällen nicht viel grösser als  $\frac{1}{50000}$  sein. Ich glaube bereits mit Bestimmtheit sagen zu können, dass diese Schwankungen von dem Zustande der verquiekten Zinkfläche so abhängen, dass die grösseren Werthe von  $\alpha$  schon öfter

gebrauchten, die kleinsten frisch, oder von Neuem verquickten Drähten zukommen.

Als die Drähte durch Platten ersetzt wurden, die einander 6—7 Quadratcentimeter benetzter Oberfläche zuekehrten, wurde die secundäre Wirkung, selbst mit ungeschwächtem Strom der GROVE'schen Kette und bei voller Empfindlichkeit der Bussole, unter allen Umständen ganz unwahrnehmbar.

Am Nerven-Multiplicator erfolgten mit den Drähten durch die secundäre Wirkung eines Daniells  $4^0$ , durch die zweier  $7^0$  beständiger Ablenkung.

Bei Anwendung der zweiten Beobachtungsweise mit einem Daniell und 5' Durchströmung erfolgten mit den Drähten an der Bussole bei voller Empfindlichkeit etwa 5 Scalentheile Ausschlag im Sinne negativer Ladung. Mit den Platten betrug unter denselben Umständen der Ausschlag keinen ganzen Scalentheil, und als ich die DANIELL'sche Kette durch eine fünfgliedrige GROVE'sche Säule ersetzte, auch nur 3·5 Scalentheile. Erst als aus dem primären Kreise der Widerstand entfernt wurde, der darin zu dem Zweck angebracht war, den Gesamtwiderstand des primären und des secundären Kreises gleich zu machen (s. oben S. 50), wurden deutlichere Wirkungen erhalten.

Die Verquickung vernichtet also, kann man sagen, die bedeutende negative Ladungsfähigkeit des Zinks in Zinklösung. Aber auch die positive Ladungsfähigkeit dieser Combination [470] ist dadurch beinahe gänzlich aufgehoben. Nach 15—20' langer Durchströmung mit Strömen von der Ordnung des Muskelstromes erfolgte höchstens ein halber Scalentheil Ausschlag im positiven Sinne.

11) Verquicktes Zink in Chlorcalciumlösung. Ehe wir an diese Thatsachen weitere Folgerungen knüpfen, sollen noch einige andere Punkte beleuchtet werden. Hr. MATTEUCCI führt verquicktes Zink in Chlorcalciumlösung als eine seinen Erfahrungen nach eben so unpolarisirebare Combination wie das verquickte Zink in Zinklösung an. Es ist nicht leicht zu verstehen, wie er zu diesem Ausspruch gelangt ist, der theoretisch nichts für sich hat, und von dessen Unrichtigkeit es leicht ist, sich im Versuch zu überzeugen. Erstens verhalten die verquickten Zinkelektroden in gesättigter Chlorcalciumlösung sich sehr schlecht gleichartig. Für's zweite fand ich  $\alpha$  für diese Combination mit primären Strömen von der Ordnung des Muskelstromes =  $\frac{1}{4\cdot 1}$ . Drittens warf bei der zweiten Beobachtungsweise, nach wenigen Minuten Durchströmung mit dem Strom des ungeschwächten Daniells, die secundäre Wirkung das

Bild der Scale aus dem Gesichtsfelde. Positive Polarisation war bei dieser Combination nicht wahrnehmbar.

12) Verquicktes Zink in Chlorzinklösung verhält sich dagegen nahe, aber, wie mir schien, doch nicht ganz so gleichartig, wie in schwefelsaurer Zinkoxydlösung. Die Chlorzinklösung enthielt noch ungelöstes Chlorzink, und stellte eine syrupöse Flüssigkeit von 2·008 Dichte bei 27° C. dar. Die etwas geringere Gleichartigkeit rührt vielleicht daher, dass die Lösung sich an der Oberfläche durch Wasser verdünnt, welches sie aus der Atmosphäre anzieht. Jedenfalls scheint aber die Ladungsfähigkeit dieser Combination nicht grösser zu sein, als die des Zinks in der schwefelsauren Lösung, denn auch hier wurde an der SIEMENS'schen Wippe die Ladung erst merklich, als ich Drähte im primären Kreise dem Strom eines ungeschwächten Daniells aussetzte, und die secundäre Wirkung bei voller Empfindlichkeit der Bussole beobachtete. Auf dieselbe Art, wie dies oben S. 63 beschrieben wurde, bestimmte ich dabei  $\alpha$  zu  $\frac{1}{5815}$ ; auf den Unterschied zwischen diesem Werth und dem in der [471] schwefelsauren Lösung gewonnenen ist natürlich nichts zu geben. Auf positive Polarisation nach langer Schliessung schwacher Ströme konnte hier wegen der geringeren Gleichartigkeit nicht mit derselben Schärfe wie bei der schwefelsauren Lösung geprüft werden; indessen kann davon höchstens eine ganz unbedeutende Spur zugegen sein. Die gesättigte Chlorzinklösung leitete beiläufig nach meinen Versuchen dreimal schlechter als die schwefelsaure Lösung bei gleicher Temperatur. Verdünnung mit dem gleichen Volum Wassers erhöhte aber ihr Leitvermögen auf das Fünffache, so dass sie nun um zwei Drittel besser als die gesättigte und auch noch um ein Drittel besser als die ebenso verdünnte schwefelsaure Lösung leitete.

Diese Wahrnehmung ist geeignet, uns daran zu erinnern, dass Hr. JULES REGNAULD das reine Zink nicht in gesättigter, sondern in so verdünnter Zinklösung als unpolarisierbar empfohlen hat, dass die Lösung das Maximum ihres Leitvermögens besitze (s. oben S. 42). Obschon, wie bemerkt, Hr. REGNAULD seine Aussage durch keine Versuche gestützt hat, und obschon es höchst unwahrscheinlich war, dass die Verdünnung der Zinklösung bis zu jener Grenze die Ladungsfähigkeit der Combination aufheben solle, so habe ich doch nicht unterlassen, auch hierüber noch den Versuch zu befragen, indem ich Hrn. DE LA RIVE's Angabe zu Grunde legte, wonach das Maximum des Leitvermögens der Zinklösung bei deren Verdünnung mit dem gleichen Volum Wassers eintritt. Ich prüfte demgemäss noch (13—16) reines Zink in reiner, käufliches, reines und verquicktes Zink in käuflicher Zinklösung von der

angegebenen Verdünnung. Das verquickte Zink — es wurden in beiden Flüssigkeiten dieselben Drähte benutzt — lieferte ein etwas grösseres  $\alpha$  als in der gesättigten Lösung. Dagegen fand ich allerdings, was sehr sonderbar ist, dass mit dem reinen und käuflichen Zink in der verdünnten käuflichen Lösung  $\alpha$  erheblich kleiner ausfiel, als unmittelbar vor- und nachher mit denselben Elektroden in der gesättigten Lösung. Indessen blieb  $\alpha$  hier noch immer bedeutend grösser als mit Kupfer in Kupferlösung; und mit dem reinen Zink in der verdünnten reinen Lösung betrug es, bei schwachen Strömen, sogar  $\frac{1}{8}$ . Der Widerspruch zwischen unseren Ergebnissen und [472] Hrn. REGNAULD's Behauptung beruht also nicht darauf, dass wir uns bisher stets der gesättigten Zinklösung bedient haben.

(19—24) Verquicktes Zink in verdünnter Schwefelsäure, in Serum von Pferdeblut, in Brunnenwasser und in destillirtem Wasser. Da ich früher gerade bei Anwendung verquickter Zinkelektroden auf die räthselhafte Erscheinung positiver Ladung gestossen war, so versuchte ich, um diese Beobachtung zu erneuern, noch die in der Aufschrift genannten Combinationen. Serum hatte ich unter die mit dem verquickten Zink zu prüfenden Flüssigkeiten aufgenommen, um zu erfahren, wie sich letzteres bei unmittelbarer Berührung mit den thierischen Theilen, z. B. beim Ueberbrücken zweier daraus gebildeten Elektroden mit einem Nerven, in Bezug auf Gleichartigkeit und Ladungsfähigkeit verhalten würde. Es zeigten sich in der verdünnten Schwefelsäure, dem Serum und dem Brunnenwasser aber so ungeheure Ungleichartigkeiten der verquickten Zinkdrähte, und von solcher Unbeständigkeit zugleich, dass jede feinere Beobachtung der Ladung dadurch unmöglich gemacht wurde. Bei der leisesten Erschütterung sah man die Scale pfeilschnell im Gesichtsfelde hin- und herschiessen.<sup>1</sup> In diesen drei Flüssigkeiten wurde deshalb nur die gewöhnliche oder negative Ladung beobachtet. Bei Brunnenwasser konnte auch kein annähernder Werth von  $\alpha$  gewonnen werden. Bei der verdünnten Schwefelsäure gelang es einmal,  $\alpha$  zu etwa  $\frac{1}{100}$  zu bestimmen. Sehr viel grösser schien  $\alpha$  im Serum zu sein, denn ich erhielt mit Strömen von der Ordnung des Muskelstromes Quotienten wie  $\frac{1}{2.3}$ ;  $\frac{1}{3.6}$ , und bei der zweiten Beobachtungsweise warf die secundäre Wirkung des ungeschwächten Daniells nach 5' Durchströmung das Bild der Scale aus dem Gesichtsfelde. Ganz ähnliche

<sup>1</sup> Verquicktes Zink in verdünnter Schwefelsäure wird nach Hrn. POGGENDORFF durch Schütteln negativ. Vergl. Monatsberichte, 1854. S. 297; — MOLESCHOTT's Untersuchungen u. s. w. 1858. Bd. IV. S. 11; — Untersuchungen u. s. w. Bd. II. Abth. II. S. 326.

Werthe von  $\alpha$  lieferten Kupferdrähte im Pferdeserum; mit Platindrähten war  $\alpha$  auch hier = 1. Was nun die positive Ladung des verwickelten Zinks betrifft, so nahmen im destillirten Wasser die Ungleichartigen eine etwas mildere Gestalt an, und es zeigte sich mit einem Da- [473] niell an der SIEMENS'schen Wippe folgende merkwürdige Erscheinung. Beim Schliessen des Schlüssels  $S_1$ , während die Bussole im secundären Kreise beobachtet wurde, entstand zuerst ein Ausschlag im Sinne negativer Ladung. Darauf fingen positive Ladungen sich zu entwickeln an, dergestalt, dass die secundäre Wirkung durch Null hindurch ihr Zeichen wechselte, wobei das sonst negative, hier positiv gewordene  $\alpha$  zu etwa  $\frac{1}{55}$  bestimmt wurde. Wurde dann  $S_1$  geöffnet, so nahm, trotz dem Aufhören des primären Stromes, anfangs noch die positive secundäre Wirkung an Stärke zu; unstreitig, und in Uebereinstimmung mit dem, was wir oben S. 57. 58 über die gleichzeitige positive und negative Ladung des käuflichen Zinks in eben solcher Zinklösung angenommen haben, weil die schneller entstehende, aber auch schneller vergehende negative Ladung jetzt fortfiel, die sich während der Dauer des primären Stromes von der secundären Wirkung im positiven Sinne abgezogen hatte. Bei der zweiten Beobachtungsweise wurde leicht sehr starke positive Ladung beobachtet, die im Falle schwacher Ströme ganz rein zur Erscheinung kam, während im Fall eines ungeschwächten Daniells dem positiven Hauptausschlage ein negativer Vorschlag vorausging.

Wir kehren nun zum verwickelten Zink in den Zinklösungen zurück. Zu der unschätzbaren Gleichartigkeit, die wir an diesen Combinationen zu rühmen gefunden haben, gesellt sich also, nach den Versuchen an der SIEMENS'schen Wippe, auch noch eine bei weitem geringere Ladungsfähigkeit, als die irgend einer anderen bekannten Combination. Es ist leicht, sich von demselben Ergebniss noch auf eine andere Art zu überzeugen. Man lässt zuerst den primären Strom im nämlichen Kreise nach einander durch die Zinkzelle und durch die damit zu vergleichende Combination gehen, und setzt dann plötzlich die beiden letzteren einander im Multiplicatorkreise dergestalt entgegen, dass die Richtung des Ausschlages anzeigt, welcher von beiden Combinationen die grössere secundärelektromotorische Kraft zukomme. In Ermangelung der eigens von Hrn. POGGENDORFF hierzu angegebenen Wippe<sup>1</sup> gelingt dies leicht mittels einer Doppel- [474] wippe, wie sie in Fig. 2 in  $C_2 C_3$  und in  $C_5 C_6$  angedeutet ist. Ich stellte dergestalt folgende Vergleiche an.

1) Verwickelte Zinkdrähte in gesättigter käuflicher schwefelsaurer Zink-, und Kupferdrähte in schwefelsaurer Kupfer-

<sup>1</sup> Annalen u. s. w. 1844. Bd. LXI. S. 612.

oxydlösung. Nachdem der Strom eines ungeschwächten Daniells 1—2<sup>h</sup> hindurchgeschickt worden, erfolgte an der Bussole, bei voller Empfindlichkeit, ein kräftiger Ausschlag im Sinne der negativen Ladung der Kupferzelle. Mit Strömen von der Ordnung des Muskelstromes sah ich anfänglich zu meinem nicht geringen Befremden einen kleinen Ausschlag (2—3 Scalentheile) im Sinne negativer Ladung der Zinkzelle erscheinen. Bei näherer Untersuchung zeigte sich indess, dass, wie es nach den oben S. 63. 64 beschriebenen Versuchen nicht anders sein konnte, die Polarisirung der Zinkzelle schlechterdings unmerklich war, dass aber die Kupferzelle unter diesen Umständen eine geringe Spur positiver Polarisirung besass, welche den Anschein überwiegender negativer Ladung der Zinkzelle bewirkt hatte.

2) Kupferzelle wie vorher, und reines Zink in gesättigter reiner schwefelsaurer Zinkoxydlösung. Mit Strömen von der Ordnung des Muskelstromes wurde nichts deutliches wahrgenommen, indem die Ungleichartigkeiten sich feineren Wahrnehmungen widersetzen. Mit dem Strome des ungeschwächten Daniells erfolgte ein ansehnlicher Ausschlag im Sinne negativer Ladung der Zinkzelle.

3) Kupferzelle wie vorher, und Silberdrähte in Silberlösung wie oben S. 56. Bei schwachen Strömen hat die Silberzelle ein sehr bedeutendes, bei starken die Kupferzelle ein geringes Uebergewicht. Nach den oben bestimmten Werthen von  $\alpha$  für die Silberzelle hätte Letzteres nicht der Fall sein sollen.

4) Kupferzelle wie vorher, und Platindrähte in rauchender Salpetersäure wie oben S. 55. Erfolg wie beim vorigen Versuch. Mit schwachen Strömen überwiegt die Platin-Salpetersäure-, mit starken die Kupfer-Zelle.

Wie man sieht, spricht auch diese Beobachtungsweise dafür, dass das verquickte Zink in Zinklösung die am wenigsten la- [475] dungsfähige Combination sei. Was aber die beiden letzten Versuche betrifft, so giebt sich darin abermals ein Widerspruch kund, gleich dem bereits oben S. 56. 57 bemerkten, zwischen dem an der SIEMENS'schen Wippe gewonnenen Ergebniss und dem des gewöhnlichen Verfahrens, die Ladung durch Umlegen der Wippe eines Stromwenders zu beobachten. Auf doppelte Art kann man die Erklärung dieses Widerspruchs versuchen.

Entweder nämlich braucht die Kupferladung längere Zeit, um sich zu entwickeln, und dies ist der Grund, weshalb  $\alpha$  an der SIEMENS'schen Wippe für das Kupfer kleiner ausfällt als für die beiden anderen Combinationen. Oder die Kupferladung ist nachhaltiger als die dieser letzteren, so dass, wenn der Wechsel der Verbindungen mittels der Wippe eines Stromwenders, d. h. verhältnissmässig ziemlich langsam, geschieht, die

Ladung des Silbers in Silberlösung, des Platins in Salpetersäure, schon Zeit gehabt hat, sich zu zerstreuen, während sie zur Zeit, wo die SIEMENS'sche Wippe den secundären Kreis nach Oeffnung des primären schliesst, in der That die des Kupfers übertrifft. Beide Voraussetzungen lassen, ohne Hinzunahme weiterer Muthmaassungen, unerklärt, weshalb der Erfolg mit den schwachen Strömen ein verschiedener sei von dem mit den starken Strömen beobachteten.

Weder hierauf, noch auf die Frage, welche von beiden Annahmen der Wirklichkeit entspreche, wollen wir indess näher eingehen. Uns interessirt an dem in Rede stehenden Verhalten vorzugsweise das Licht, welches es auf den Werth des bisher von uns zur Bestimmung der Ladungsfähigkeit der Combinationen angewandten Verfahrens zu werfen geeignet ist. Man sieht, dass wir aus der Grösse, in der die Ladung nach Aufhören des primären Stromes erscheint, keinen sicheren Schluss auf die Ladungsfähigkeit einer Combination machen können. Ein ähnliches Verhältniss, wie zwischen der Ladung der galvanoplastischen Kupfercombination und der des Platins in Salpetersäure, könnte zwischen der des verquiekten Zinks in Zinklösung, und der der galvanoplastischen Kupfercombination, stattfinden. Zwar schliessen die bei der zweiten Beobachtungsweise und auch so eben bei der Entgegensetzung der Zink- und Kupferzelle [476] nach längerer Durchströmung gemachten Wahrnehmungen die Möglichkeit aus, dass das verquiekte Zink in Zinklösung an der SIEMENS'schen Wippe deshalb ein so kleines  $\alpha$  geliefert habe, weil dessen Polarisation wegen der kurzen, durch den Gang der Wippe bedingten Schliessung des primären Stromes nicht Zeit gehabt habe, sich zu entwickeln. Sehr wohl denkbar wäre es dagegen wegen der geringeren Fähigkeit der positiven Metalle, Gase an ihrer Oberfläche zu verdichten (vergl. oben S. 44), dass die Ladung des verquiekten Zinks in Zinklösung bedeutend flüchtiger wäre, als die des Kupfers in Kupferlösung, und dass darauf der erstaunlich kleine Werth von  $\alpha$  bei ersterem beruht habe.

Mit einem Worte, den Curven, in denen während des Schlusses der primären Kette die Polarisation bis zu einer gewissen Grenze wächst, um nach Oeffnung der Kette wieder abzufallen, sei's dass der secundäre Kreis offen bleibe, oder nach kürzerer oder längerer Zeit geschlossen werde, diesen Curven darf bei verschiedenen Combinationen gewiss nicht ohne Weiteres ein gleiches Gesetz untergelegt werden. Ich kann nicht umhin, in der Nichtberücksichtigung dieses Umstandes einen gewichtigen Einwurf gegen den von Hrn. WILD (s. oben S. 52 Anm.) veröffentlichten Vorschlag zur gesonderten Bestimmung der Polarisation und des Uebergangswiderstandes zu erblicken, wonach zuerst die durch Polarisation und

Uebergangswiderstand gemeinschaftlich bewirkte Stromschwächung in eine Gleichung gebracht, und dann daraus die Polarisation mit Hilfe eines Werthes eliminirt werden soll, der aus deren Beobachtung nach Oeffnung des primären Kreises hervorgeht. Ich weiss sehr wohl, dass die Polarisation nach Oeffnen des primären Kreises, so lange der secundäre Kreis nicht geschlossen ist, bei weitem langsamer sinkt, als nachdem dies geschehen. Oeffnet man den Hauptkreis einer Kette, in deren Nebenleitung, wie in unserer ersten Figur, Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure oder Kochsalzlösung eingeschaltet sind, auf wenige Augenblicke, wobei der secundäre Kreis geschlossen bleibt, und die Ladung sich abgleichen kann, so geht der durch die Ladung geschwächte Strom der Kette sofort wieder zeitweise bedeutend in die Höhe. Dies ist nicht der Fall, [477] mit anderen Worten, die Polarisation bleibt verhältnissmässig unverändert, wenn man statt des Hauptkreises die Nebenleitung selber eben so lange öffnet, weil nun der Ladung zwar wie vorher der sie auf steter Höhe erhaltende primäre Strom entzogen, allein diesmal keine Gelegenheit zur Abgleichung gegeben ist. Nichtsdestoweniger muss ich darauf bestehen, dass, bis nicht für jeden einzelnen Fall das Gegentheil erwiesen ist, keine andere Bestimmung der Polarisation oder der Ladungsfähigkeit einer Combination Vertrauen verdient, als solche die während der Dauer des primären Stromes in dessen Kreise selber gemacht, oder wenigstens mit Hilfe von dergleichen Beobachtungen controlirt sind.

Es bleibt uns also schliesslich übrig, auch noch auf diese Art die Unpolarisirbarkeit unserer Combination darzuthun. Ich hatte einen parallelepipedischen Trog aus gefirnissetem Eichenholz von 125<sup>mm</sup> Länge, 53<sup>mm</sup> Breite und 40<sup>mm</sup> Tiefe, in dessen Wände und Boden, ehe sie zum Troge zusammengefügt wurden, in Ebenen senkrecht auf die Längsrichtung des Troges und in 15·6<sup>mm</sup> Abstand von einander, neun 5<sup>mm</sup> tiefe Sägeschnitte angebracht waren. Diese dienten dazu, Bleche aufzunehmen, welche sich alsdann als Zwischenplatten auf der Bahn eines den Trog der Länge nach durchfliessenden Stromes eingeschaltet fanden, indem die Leitung durch die im Falz um das Blech herum übrigbleibende capillare Flüssigkeitsschicht nicht in Betracht kam. Dieser Trog wurde 5<sup>mm</sup> hoch mit gesättigter schwefelsaurer Zinkoxydlösung gefüllt, und mit zwei verquickten Zinkblechen als Elektroden in den beiden äussersten Falzen, in den Kreis einer Grove'schen Kette und der Bussole gebracht. Während das Bild der Scale im Fernrohr beobachtet wurde, schob ich nach einander verquickte Zinkbleche auch in die sieben übrigen Falze. Da die Flüssigkeitssäule im Troge dabei nicht allein um 5<sup>mm</sup> verkürzt wurde (so viel betrug die Gesamtdicke der sieben Bleche, deren Widerstand vernachlässigt werden kann), sondern zugleich, wegen der durch die

Bleche verdrängten Flüssigkeit, an Querschnitt zunahm, so nahm der Widerstand des Troges durch das Einsenken der sieben Bleche um  $\frac{1}{10}$  ab. Ich hatte [478] aber, hierauf rechnend, einen so bedeutenden metallischen Widerstand in den Kreis eingeführt, dass eine Verkürzung des Troges um  $\frac{7}{8}$ , wie sie die Folge des Versenkens der äussersten, als Elektroden dienenden Bleche in zwei einander zunächst befindliche Falze war, den Widerstand des Kreises nur um  $\frac{1}{196}$ , das Einsenken der sieben Bleche denselben folglich nur um  $\frac{1}{1666}$  verminderte. Bei einer Ablenkung von 150 Scalentheilen musste also die durch Verminderung des Widerstandes beim Einsenken der Bleche erzeugte Vermehrung der Stromstärke unter 0·1 Scalentheil bleiben, und es hätte mir nicht entgehen können, wenn die sieben Bleche, deren jedes ein Elektrodenpaar von nur 2·65 Quadratcentimeter Oberfläche vorstellte, durch eine der des primären Stromes entgegengesetzte elektromotorische Kraft, eine Verkleinerung der Ablenkung auch nur um 0·2, oder eine Schwächung des Stromes um  $\frac{1}{750}$ , d. h. also jedes Blech eine Schwächung um etwa  $\frac{1}{5000}$ , hervorgebracht hätten. Ich konnte aber mit dem Strome der zwar nicht durch Nebenschliessung, wohl aber durch die eingeführten Widerstände sehr geschwächten GROVE'schen Kette nichts der Art wahrnehmen. Mit sehr schwachen Strömen traten beim Einsenken und Herausnehmen jeder einzelnen Platte Spuren von Wirkung, bald in der einen, bald in der anderen Richtung auf, die aber sichtlich nicht auf Polarisation, sondern auf leichter Ungleichartigkeit der beiden Seiten der Platten beruhten.

Da bei dieser Versuchsweise die Oberfläche der Elektroden, obschon im Vergleich zu der, die man in thierisch-elektrischen Versuchen anwenden kann, nur klein, mit Rücksicht auf den Zweck, die Ladungsfähigkeit zu prüfen, immerhin eine grosse zu nennen war, so änderte ich die Anordnung noch in folgender Art ab, wobei ich zwar eine beliebig kleine Oberfläche, jedoch nur noch ein Elektrodenpaar anwenden konnte.

In den Kreis einer zweigliederigen GROVE'schen Säule und der Bussole wurden zwei verquickte Zinkbleche eingeschaltet, die in zwei Gefässe *A* und *B* mit derselben Zinklösung, wie oben, tauchten. *A* und *B* waren durch ein 250<sup>mm</sup> langes zweimal rechtwinklig gebogenes, mit derselben Lösung gefülltes Thermometerrohr verbunden. Neben *B* stand ein drittes ähnliches Gefäss *C* mit [479] Zinklösung. In *B* und *C* tauchten verquickte Zinkdrähte von 0·5<sup>mm</sup> Durchmesser 5<sup>mm</sup> tief, also mit einer Oberfläche von 7—8 Quadratmillimetern, ein. Diese waren metallisch verbunden und stellten das plötzlich in den Kreis einzuführende Elektrodenpaar vor. Die Einführung geschah einfach so, dass das Thermometerrohr, während sein eines Ende in *A* stecken blieb, mit seinem

anderen Ende aus *B* in *C* übertragen wurde. Natürlich verschwand unter diesen Umständen jeder andere Widerstand im Kreise, auch der etwaige Uebergangswiderstand, gegen den des capillaren Flüssigkeitsfadens im Thermometerrohr, und die Einführung des Gefässes *C* liess demnach auch zuerst die Stromstärke durchaus unverändert. Jedoch durfte dabei das Rohr nicht mit den Fingern angefasst werden, sondern es ward nothwendig, es mittels einer Handhabe zu bewegen, weil die durch die Finger bewirkte geringe Temperaturerhöhung des Rohres wegen des dadurch verminderten Widerstandes des Flüssigkeitsfadens sofort einen Ausschlag um mehrere Scalentheile hervorbrachte, so dass man sich einer solchen Vorrichtung als eines höchst empfindlichen Thermoskops bedienen könnte. Wenn aber *C* eine Zeit lang im Kreise gewesen war und dann plötzlich wieder durch Zurückführung des entsprechenden Endes des Thermometerrohres nach *B* davon ausgeschlossen wurde, fand allerdings in einigen Fällen eine geringe Vermehrung der Stromstärke statt, die sich jedoch höchstens auf  $\frac{1}{300}$  belief. Mit frisch verquickten Drähten aber habe ich auch gesehen, dass bei über 200 Scalentheilen Ablenkung der Faden sich genau an derselben Stelle der Scale wieder einfand, die er mit dem Elektrodenpaar im Kreise zuletzt inne hatte. Die Stromstärke war in diesem Versuche trotz der bedeutenden elektromotorischen Kraft, wegen des ungeheuren Widerstandes, nicht viel grösser, als die des Muskelstromes.

Mit Zinklösung, die mit einem gleichen Volum Wassers verdünnt worden war, gaben frisch verquickte Zinkdrähte, die in gesättigter Lösung keine Spur von Schwächung erzeugt hatten, etwa  $\frac{1}{400}$  Stromabnahme. Dies scheint zwar mit dem zu stimmen, was wir an der SIEMENS'schen Wippe mit dem verquickten Zink in verdünnter Zinklösung beobachtet haben (s. [480] oben S. 65. 66), doch möchte ich vor der Hand nichts darauf geben. Wie dem auch sei, man sieht, dass sich auf diesem Wege, wie mit der SIEMENS'schen Wippe, die Ladung des verquickten Zinks in schwefelsaurer Zinkoxydlösung im günstigsten Falle nur eben spurweise darthun lässt.

Als aber die verquickten Zinkdrähte durch Elektroden aus reinem Zink ersetzt wurden, betrug die Stromschwächung mit der gesättigten Lösung  $\frac{1}{30}$ , mit der verdünnten, gleichfalls in Uebereinstimmung mit dem an der SIEMENS'schen Wippe Wahrgenommenen (s. oben S. 66) sogar  $\frac{1}{20}$ .

Jetzt wiederholte ich dieselben Versuche, sowohl die eben beschriebenen, als den mit dem Trog voll Zwischenplatten, mit Kupferelektroden in Kupferlösung. Der Versuch im Troge konnte indess wegen der Ungleichartigkeiten der Platten nur mit so starken Strömen angestellt

werden, dass gegen die ihnen zu Grunde liegende elektromotorische Kraft die jener Ungleichartigkeiten verschwand. Es ergab sich, dass bei dieser Art der Prüfung das Kupfer in Kupferlösung ungefähr dasselbe höchst geringe Maass von Polarisirbarkeit zeigte, wie zuweilen das verquickte Zink in Zinklösung. Im Troge war die Polarisirung unmerklich, mit einem Paar Drahtelektroden betrug sie ungefähr  $\frac{1}{500}$ . Es hat also, wenn man von den so eben erwähnten Fällen absieht, wo das frisch verquickte Zink durchaus keine bemerkbare Stromschwächung bewirkte, in der That den Anschein, als ob an der SIEMENS'schen und an der POGGENDORFF'schen Wippe die Polarisirung des Kupfers die des verquickten Zinks nur deshalb übertrafen habe, weil erstere minder flüchtig sei. Indessen ist es doch unmöglich, dass die elektromotorische Gegenkraft des Kupfers in Kupferlösung während der Dauer des primären Stromes nur etwa  $\frac{1}{500}$  betrage, und nach dessen Aufhören an der SIEMENS'schen Wippe eine Wirkung erzeuge, der im Mittel eine elektromotorische Kraft von  $\frac{1}{155}$ , wegen der sofort beginnenden Abgleichung anfangs also noch eine viel bedeutendere, zu Grunde liegen muss. Ich vermute deshalb, dass die oben S. 68 bemerkte positive Polarisirung des Kupfers in Kupferlösung sich hier in der Weise eingemischt habe, dass die wahrgenommene [481] Wirkung nur der Unterschied der negativen und der positiven Ladung war, während an der SIEMENS'schen Wippe, ganz wie es bei dem käuflichen Zink der Fall ist (s. oben S. 57. 58), allein die negative Ladung zur Erscheinung kommt.

Nach alledem kann keine Frage mehr sein, welcher Combination wir, um bei thierisch-elektrischen und bei Reiz-Versuchen die Polarisirung zu vermeiden, den Vorzug zu geben haben werden. Von dem reinen Zink in Zinklösung kann begreiflich dabei die Rede nicht mehr sein. Was das Kupfer in Kupferlösung betrifft, so wird bei Anwendung grösserer Elektrodenflächen dessen Polarisirung zwar auch unmerklich, bei kleineren hat sie sich uns, im geschlossenen primären Kreise, als von gleicher Ordnung mit der des nicht mehr ganz frisch verquickten Zinks gezeigt. Abgesehen indess von der Unsicherheit, die noch über diesem letzteren Ergebniss schwebt, versteht es sich doch von selber, dass dem verquickten Zink in Zinklösung der Vorzug gebührt wegen jener wunderbaren Gleichartigkeit, wodurch sich diese Combination vor allen anderen auszeichnet.

Wir haben uns bis jetzt ausschliesslich mit der Beseitigung der an der Grenze der metallischen Multiplicatorenden und der zuleitenden Flüssigkeit auftretenden elektromotorischen Gegenkraft beschäftigt. Es könnte scheinen, als ob nun auch noch der Uebergangswiderstand eine eben so sorgfältige Berücksichtigung verlange. Indessen ist zu erwägen,

dass erstens der Uebergangswiderstand im Allgemeinen mit der Polarisation gleichen Schritt hält, so dass beide gleichzeitig unmerklich werden dürften; zweitens, dass dieser Widerstand gegen den der Muskeln, vollends der Nerven, der Eiweisshäutchen, der übrigen flüssigen Theile des Kreises, endlich des Multiplicatorgewindes, bei Reizversuchen der PFLÜGER'schen Eiweissröhren,<sup>1</sup> nothwendig verschwinden müsse.

Worauf die Gleichartigkeit des verquickten Zinks in Zinklösung beruhe, weiss ich nicht. Wo Hr. FARADAY von dem von KEMP angegebenen und so wichtig gewordenen Kunstgriff handelt, die Zinkplatten der galvanischen Ketten durch [482] Verquickung vor dem örtlichen Angriff der Säure zu schützen, sagt er: „It is probable that the mercury „acts by bringing the surface, in consequence of its fluidity, into one „uniform condition, and preventing those differences in character between „one spot and another which are necessary for the formation of the „minute voltaic circuits referred to. If any difference does exist at the „first moment, with regard to the proportion of zinc and mercury, at „one spot on the surface, as compared with another, that spot having „the least mercury is first acted on, and, by solution of the zinc, is soon „placed in the same condition as the other parts, and the whole plate „rendered superficially uniform.“<sup>2</sup> Diese sinnreiche Betrachtung passt aber schwerlich auf unseren Fall. Zugegeben, dass in den angewandten Zinklösungen jene Ausgleichung der mit verschiedenen Mengen Zinks und Quecksilbers behafteten Stellen noch möglich sei, würde doch zu erinnern sein, dass gerade in verdünnter Schwefelsäure verquickte Zinkelektroden ungeheure Ungleichartigkeiten offenbaren; dass man leicht an ihrer Oberfläche Ungleichartigkeiten mittels JÄGER's Verfahren (durch aufgelegtes, mit destillirtem Wasser befeuchtetes Lakmuspapier) entdeckt;<sup>3</sup> endlich dass, wie oben S. 61. 62 berichtet wurde, verquickte Zinkplatten unter Umständen gleichartig erscheinen, wo Zink und Quecksilber ganz gewiss nicht gleichförmig an ihrer Oberfläche vertheilt sind. Zwei Quecksilberkuppen unter verdünnter Schwefelsäure als Elektroden benutzt, liessen bedeutende Ungleichartigkeiten hervortreten.

Ebensowenig weiss ich über die Ursache der Unpolarisirbarkeit unserer Combination etwas beizubringen. Wie wenig zu erwarten dies

<sup>1</sup> Untersuchungen über die Physiologie des Electrotonus. Berlin 1859. S. 98 ff.

<sup>2</sup> Experimental Researches in Electricity. Reprinted from the Philosophical Transactions etc. London 1839. Vol. I. p. 304. Ser. VIII. 1834. No. 1000; — POGGENDORFF's Annalen u. s. w. 1835. Bd. XXXV. S. 238.

<sup>3</sup> Untersuchungen u. s. w. Bd. I. S. 613.

Verhalten von vorn herein war, habe ich schon oben S. 45 angedeutet. Da es dennoch stattfindet, so muss man sich vielleicht denken, dass die Quecksilbertheilchen als solche nicht mehr in elektromotorische Wechselwirkung mit dem [483] Wasserstoff zu treten vermögen, sondern nur als Bestandtheile der Atomgruppen von Zinkamalgame. Quecksilber unter verdünnter Schwefelsäure gab an der SIEMENS'schen Wippe  $\alpha = \frac{1}{1.3}$ . Es ist also nicht daran zu denken, dass die geringe Ladungsfähigkeit des verquickten Zinks von der Flüssigkeit der Oberfläche herühre, vollends nicht, da bereits krystallinisch gewordenes Amalgam dieselbe Eigenschaft zeigt. Verquicktes Zink verhält sich nach J. W. RITTER's Entdeckung positiv gegen nicht verquicktes,<sup>1</sup> und mag deshalb mit Wasserstoff weniger stark elektromotorisch wirken. Wenn dies aber auch, was schwerlich der Fall ist, die Vernichtung der so bedeutenden negativen Ladungsfähigkeit des rohen Zinks durch die Verquickung ausreichend erklärte, so bliebe noch immer das Räthsel übrig, wie auch die an und für sich so geheimnissvolle positive Polarisirbarkeit zugleich ein Ende nehmen könne.

Es ist klar, dass zum Verständniss dieser Vorgänge ein sehr viel eingehenderes Studium erforderlich wäre. Es müsste die Polarisation jeder einzelnen Elektrode, die Abhängigkeit der Gleichartigkeit und Polarisation von der Concentration der Lösung innerhalb weiterer Grenzen, der Einfluss der Verquickung auf Gleichartigkeit und Polarisation anderer Metalle und vieles Andere erforscht sein, ehe man daran denken könnte, hier zur Einsicht zu gelangen.<sup>2</sup> Es lag, wie gesagt, nicht in meinem Plane, mich mit der Lösung solcher Aufgaben zu befassen, sondern ich durfte nunmehr durch Auffindung einer unpolarisirbaren und überdies von Natur gleichartigen Combination mein Ziel für erreicht, ja meine Wünsche für übertroffen halten.

Die thierisch-elektrischen und die Reizversuche werden von nun an eine andere Gestalt annehmen. Jenes Heer von Schwierigkeiten, welches, wenigstens am Nerven-Multiplicator, stets noch aus Ungleichartigkeiten auch der am sorgfältigsten behandelten Platinplatten erwächst, und gegen welches ich in früherer Zeit so manchen qualvollen Tag vergeblich gestritten, hatte [484] ich nun freilich schon längst dadurch zu besiegen gelernt, dass ich den Multiplicatorkreis zur Nebenschliessung einer

<sup>1</sup> GILBERT's Annalen der Physik. 1804. Bd. XVI. S. 303 ff.

<sup>2</sup> [Ueber die bisher bekannt gewordenen Fortsetzungen dieser Untersuchung liefert eine vollständige Uebersicht die kürzlich erschienene kritische Abhandlung von Hrn. W. BEETZ: „Ueber die Electricitätsleitung in Electrolyten“, in den Sitzungsberichten der Münchener Akademie, Mathematisch-physikalische Classe, 1875. S. 59.]

DANIELL'schen Kette in der Art machte, wie dies oben in Fig. 2 für den die Elektroden enthaltenden Kreis vorgestellt ist, und jeder auftauchenden Ungleichartigkeit sofort mit einer gleichen und entgegengesetzten, dem Daniell mittels einer passenden Länge des Nebenschliessdrahtes entlehnten elektromotorischen Kraft begegnete. Allein viel besser wird es sein, ohne jede Vorbereitung, Vorsichtsmaassregel und Hilfsvorrichtung, ohne Waschen, Ausglühen, Einhüllen in den Fliesspapiermantel, Firnissen, Geschlossenstehenlassen, Compensiren u. s. w., in jedem Augenblick über völlig gleichartige und unter allen Umständen auch gleichartig bleibende Elektroden zu gebieten, die man sich noch dazu, da sie keinen in Betracht kommenden Geldwerth haben, in beliebiger Anzahl verschaffen kann. Man braucht die Zuleitungsgefässe nicht mehr zum Kreise geschlossen, ja nicht einmal mehr zusammengesetzt zu halten, sondern man hat nur dafür zu sorgen, dass in der Zwischenzeit der Versuche die Lösung in den Bäschen nicht krystallisire. Die ganze Vorrichtung wird übrigens jetzt passend dahin abzuändern sein, dass die Zuleitungsgefässe selber aus Zink gegossen, auswendig lackirt, inwendig verquickt, zur Isolirung auf ein paar Glasstreifen gekittet, und unmittelbar mit der Klemmschraube zur Aufnahme der Multiplicatorenden versehen werden. Ich habe zur Anfertigung dieser neuen Zuleitungsgefässe bereits die Einleitung getroffen.

Von dieser Seite also werden nun die bisher so beschwerlichen thierisch-elektrischen Versuche plötzlich zu den leichtesten, die es geben kann. Aber durch den Fortfall der Polarisation in irgend in Betracht kommendem Maasse wird jetzt zugleich eine Menge von Versuchen möglich gemacht, auf deren Ausführung man früher zu verzichten hatte, und eine Menge anderer nimmt eine einfachere Gestalt an, in der sich der den thierischen Erregern zukommende Antheil an der Erscheinung klarer ausspricht als bisher. Der Vorschlag des Hrn. BEINS, bei den thierisch-elektrischen Versuchen einen Depolarisator nach Art der von Hrn. BECQUEREL d. V. [485] angegebenen anzuwenden,<sup>1</sup> ist nun überflüssig gemacht. Mit den absolut gleichartigen, unpolarisirbaren verquickten Zinkelektroden zur Ableitung; mit dem Princip der Nebenleitung zur Erzeugung auf's Feinste abgestufter elektromotorischer Kräfte jeder Ordnung; endlich mit der Spiegelbusssole, die, bei gleicher Empfindlichkeit

<sup>1</sup> Verhandeling over de Galvanische Polarisatie met betrekking tot de Leer der dierlijke Electriciteit, etc. Groningen 1858. — VAN DEEN, Vergelijking tusschen het door H. BEINS uitgevonden werktuig tot onderzoek van dierlijke Electriciteit en den tot hetzelfde doel gebezigden toestel van E. DU BOIS-REYMOND. (Separat-Abdruck.) — Vergl. BECQUEREL in Annales de Chimie et de Physique. 3me Série. 1854. T. XLII. p. 389 et suiv.

mit dem Nerven-Multiplicator (s. oben S. 49. 50) keiner schwierigen und vergänglichen Graduirung mehr bedarf: steht jetzt nichts mehr in diesem Gebiete der Ausführung messender Versuche entgegen, und eine neue Bahn wichtiger Untersuchungen ist eröffnet.

Die Erfahrung hat noch zu lehren, welcher Zinklösung bei den thierisch-elektrischen Versuchen der Vorzug zu geben sei. Die gesättigte Chlorzinklösung dürfte, wegen ihrer Wassergier, ihres geringen Leitvermögens, vorzüglich aber deshalb von vorn herein zu verwerfen sein, weil sie nach den Angaben des Hrn. F. SCHULZE in Rostock, und der Hrn. BARRESWIL und RILLIET, auf die Cellulose der Bäusche ähnlich wie Schwefelsäure wirken, d. h. sie auflösen würde. Ob nicht auch verdünnte Chlorzinklösung bei monatelanger Berührung zuletzt die Consistenz des Papiers zu beeinträchtigen vermöge, ist noch unbekannt. Jedenfalls richtet sich unter diesen Umständen die Aufmerksamkeit zunächst mehr auf die schwefelsaure Zinkoxydlösung, und es würde sich nur noch fragen, ob die gesättigte oder die mit dem gleichen Volum Wassers verdünnte Lösung für den Gebrauch die bessere sei.

Für die Anwendung der letzteren würde sprechen, dass sie erstens die thierischen Theile minder heftig anätzen würde, und dass sie zweitens besser leitet.

[486] In der That erscheint das schlechte Leitvermögen der Zinklösungen überhaupt<sup>2</sup> hier zuerst als kein ganz ungewichtiger Uebelstand. Zwar nicht so sehr wegen der dadurch bedingten Vermehrung des Widerstandes des Multiplicatorkreises. Denn durch Fortfall der Polarisation wird doch die Stärke wenigstens der dauernden Wirkung der thierisch-elektrischen Ströme im Multiplicatorkreise sehr erhöht sein. Allein erstens kann man, wie ich gefunden habe, nun nicht mehr durch einen neben dem Muskel über die Zuleitungsbäusche gebrückten Schliessungsbausch den Muskelstrom im Multiplicator zum Verschwinden bringen, oder, wie ich es nenne, abblenden, was in vielen Fällen ein nützlicher Kunstgriff ist. Zweitens besitzt Fliesspapier mit Kupferlösung getränkt, wegen ihres geringen Leitvermögens, ein gewisses, wenn auch sehr kleines

<sup>1</sup> Journal für praktische Chemie. 1852. Bd. LVI. S. 58.

<sup>2</sup> Nach Hrn. E. BECQUEBEL (s. oben S. 42. Anm.) leitet nämlich gesättigte Na Cl lösung besser als

gesättigte Cu SO <sub>4</sub> lösung . . . . .	5.81 mal
„ Zn „ „ . . . . .	5.46 „
„ „ „ „ und HO $\alpha$ d. Vol. nach . . . . .	4.42 „
„ „ Cl „ „ „ „ „ „ . . . . .	3.32 „
„ „ „ „ . . . . .	16.38 „

(für Zn Cl mit Zugrundelegung meiner oben S. 65 angeführten Bestimmung.)

Maass innerer Polarisirbarkeit.<sup>1</sup> Unzweifelhaft wird ihm ein solches auch mit den Zinklösungen zustehen.

Inzwischen wird man sich, was das Abblenden des Stromes betrifft, nunmehr dazu, anstatt des Schliessungsbausches, einer verquickten Zinkplatte bedienen können. In Ansehung des zweiten Punktes ist nicht zu vergessen, dass, um am Nerven-Multiplicator Spuren der inneren Polarisation mit Kupferlösung getränkten Fliesspapiere wahrzunehmen, balkenförmige Bäusche von viel grösserer Länge und viel kleinerem Querschnitt als Zuleitungsbäusche sie darbieten,<sup>2</sup> dem Strom einer dreissiggliederigen GROVE'schen Säule ausgesetzt wurden. Die innere Polarisation dürfte folglich hier unmerklich sein. Ohnehin wird man, [487] bei Anwendung auch der mit verdünnter Zinklösung getränkten Bäusche, die gleichfalls innerlich polarisirbaren Eiweisshäutchen nicht entbehren können. Sollen auch diese Spuren nicht dem thierischen Erreger angehörig innerer Ladung aus dem Kreise verbannt werden, so bleibt nichts übrig, als eine Einrichtung, ähnlich den von Hrn. PFLÜGER angegebenen Eiweissröhren, die in ihrer jetzigen Gestalt für die Ableitung der thierisch-elektrischen Ströme einen viel zu grossen Widerstand haben. Und selbst alsdann wird man noch nicht aller Ladung ausserhalb des thierischen Erregers ledig sein, da an der Grenze der Zinklösung und des Eiweisses unzweifelhaft eine, wenn auch ihrer Richtung und Grösse nach noch nicht erforschte Polarisation stattfindet.<sup>3</sup>

Da nun zudem der Unterschied zwischen dem Leitvermögen der gesättigten und der verdünnten Lösung auch nur klein ist, so wird natürlich Alles darauf ankommen, ob letztere gleich ersterer dauernd und sicher den Vortheil der vollkommenen Gleichartigkeit der ableitenden Vorrichtung gewähre. Hierüber zu urtheilen bin ich nach meinen jetzigen Erfahrungen noch nicht im Stande. Thatsache ist nur, dass von zwei verquickten Zinkplatten, deren eine in gesättigter, die andere in verdünnter Lösung steht, während ein mit verdünnter Lösung gefülltes, mit Goldschlägerhaut überbundenes Schliessungsrohr die Verbindung herstellt, letztere sich so stark positiv gegen erstere zeigt, dass die Nadel des Nerven-Multiplicators dadurch dauernd an der Hemmung gehalten wird. Danach ist zu besorgen, dass auch schon solche Unterschiede in der Concentration der in beiden Zuleitungsgefässen enthaltenen Lösungen, wie sie sich im Laufe der Versuche einstellen können, bereits merklich elektromotorisch wirken dürften. In diesem Falle würde natürlich, trotz

<sup>1</sup> S. oben Abh. II. S. 16. 22.

<sup>2</sup> S. oben Abh. I. S. 7.

<sup>3</sup> S. oben Abh. I. S. 1.

ihrem geringeren Leitvermögen, der gesättigten Lösung der Vorzug zu schenken sein, welche nur durch Verdünnung, wozu keine Gelegenheit ist, nicht aber durch Verdunstung, ungleichartig werden kann. Jenen Uebelstand, der bei der gesättigten Kochsalzlösung so lästig fällt, nämlich das Effloresciren des Salzes,<sup>1</sup> hat man [488] hier nicht zu fürchten, da einmal, wie bemerkt, nicht mehr nöthig sein wird, die Vorrichtung dauernd zusammengesetzt zu halten, und da für's zweite die gesättigte schwefelsaure Zinkoxydlösung sehr viel weniger als die Kochsalzlösung efflorescirt.

---

<sup>1</sup> Mit Kochsalz ist hier das käufliche Salz der Königl. Preussischen Salinen gemeint, wie es vor der Erbohrung der Stassfurter Steinsalzlager im Handel vorkam. Hr. Prof. FUNKE hat mir mitgetheilt, dass nach seinen Erfahrungen bei thierisch-elektrischen Versuchen, die nach meiner Vorschrift angestellt wurden, chemisch reine Chlornatriumlösung jene lästige Erscheinung nicht zeigte. Wie sich Lösung des Stassfurter Steinsalzes in dieser Beziehung verhalte, weiss ich noch nicht.

---