XXXIX.

Versuche über die im ungeschlossenen Kreise durch Bewegung inducirten elektromotorischen Kräfte.

Aus: Poggendorff's Annalen Bd. CLVIII. S. 87—105. — Monatsberichte der Berliner Akademie Juni 1875.

87 Ich habe der Akademie zu wiederholten Malen Bericht erstattet über die Ergebnisse meiner Untersuchungen, die sich auf die Theorie der Elektrodynamik bezogen. Ich hatte bei diesen Untersuchungen das Ziel verfolgt zu ermitteln, in wie weit diejenigen der bekannteren Theorien, welche überhaupt bestimmte und genaue quantitative Rechenschaft von den elektrodynamischen Phänomenen geben, mit dem Gesetz von der Erhaltung der Kraft in Uebereinstimmung sind, und wie weit sie übereinstimmende Folgerungen betreffs der beobachtbaren Erscheinungen geben, beziehlich unter welchen Bedingungen Abweichungen zwischen ihnen auftreten. Es erschien namentlich wünschenswerth solche Fälle der Abweichung herauszufinden, bei denen ausführbare Versuche für oder gegen die Folgerungen aus der einen oder anderen Theorie entscheiden konnten, um so über die Zulässigkeit dieser Theorien selbst eine Entscheidung zu gewinnen.

Genau quantitativ ermittelt waren bisher fast nur die
88 Wirkungen der in geschlossenen leitenden Kreisen verlaufenden Ströme und der auf solche wirkenden elektromotorischen und ponderomotorischen Kräfte elektrodynamischen Ursprunges. Die Magnete wirken dabei ebenfalls wie Systeme geschlossener elektrischer Ströme. Die gegenseitigen Einwirkungen solcher Ströme sind verhältnissmässig stark und dauernd, und deshalb

mit den uns zu Gebote stehenden Hülfsmitteln leicht und genau zu beobachten. Auch war schon eine Reihe von solchen Fällen experimentell untersucht worden, wo die Stromleiter zwar unterbrochen waren durch die dünne isolirende Schicht eines Condensators oder einer Leydener Flasche, aber immer nur unter Bedingungen, wo die elektrodynamische Wirkung der Unterbrechungsstelle gegen die der übrigen Theile der Leitung verschwand.

Die Grundlage aller quantitativ bestimmten Formulirungen der elektrodynamischen Gesetze findet sich ursprünglich in Ampère's glücklichen Gedanken die Fernwirkung eines geschlossenen linearen Stromleiters gleichzusetzen den magnetischen Fernwirkungen einer imaginären durch den Stromleiter begrenzten Fläche, deren Flächeneinheiten ein der Stromstärke proportionales magnetisches Moment haben. Diese Darstellung des Wirkungsgesetzes fasste in der That nur beobachtete Erscheinungen zusammen, ohne hypothetische Elemente hinzuzufügen. Ihre Uebereinstimmung mit den Thatsachen können wir als vollkommen gewährleistet durch eine grosse Anzahl der mannigfaltigsten Versuche und Messungen betrachten. Da die magnetischen Anziehungen und Abstossungen auf ein Potential zurückgeführt werden können, so konnte dies auch für die ponderomotorischen Wirkungen geschlossener Ströme aufeinander geschehen.

Die Gesetze der inducirten Ströme bei Bewegung der Leiter ergaben sich aus denen der ponderomotorischen Kräfte mittels des von Lenz und Joule aufgestellten Gesetzes, wonach diese Ströme immer der Bewegung, durch welche sie hervorgerufen sind, entgegenwirken, und wonach ihre elektromotorische Kraft andererseits gleich Null ist bei solchen Be- 89
wegungen, wo die Arbeit der ponderomotorischen Kräfte zwischen dem inducirenden und dem von einem constanten Strome durchflossenen inducirten Leiter gleich Null wäre. Für die Induction durch Aenderung der Stromstärke liess sich der Werth herleiten aus der Beobachtung, dass der gesammte Inductionsstrom (sein Zeitintegral) bei Oeffnung des inducirenden Stromes ebenso gross ist, wie bei der Ueberführung seines Leiters in unendliche Entfernung.

Aus diesen Thatsachen, die durch alle Beobachtungen der Folgezeit nur bestätigt worden sind, leitete Hr. F. E. Neumann sein bekanntes Gesetz für die Grösse der inducirten elektromotorischen Kräfte her; indem er das Ampère'sche Gesetz als den quantitativen Ausdruck für die ponderomotorischen Kräfte zu Grunde legte. Soweit also dieses durch Beobachtungen wirklich bestätigt war, so weit galten auch die daraus abgeleiteten Gesetze der inducirten elektromotorischen Kräfte. Dieses durch Beobachtungen gesicherte Gebiet umfasste aber, wie gesagt, nur die gegenseitige Wirkung geschlossener Ströme.

Nun lag es aber in der Natur der Sache, dass man bei den Wirkungen, die ein so zusammengesetztes und variables Gebilde, wie ein elektrischer Stromkreis, hervorbringt, nicht stehen bleiben konnte. Man musste versuchen, die Wirkungen des Ganzen in die Wirkungen seiner einzelnen Elemente aufzulösen. Ausserdem existiren Bewegungen der Elektricität bekanntlich auch in nicht zum Kreise geschlossenen Leitern, und solche haben unzweifelhaft elektrodynamische Wirkungen. Festgestellt ist die Existenz solcher Wirkungen wenigstens schon für die beinahe zum Kreise geschlossenen Entladungsdrähte der Leydener Flaschen. Solche geben elektromagnetische Ablenkungen der Magnetnadel und inducirte Ströme, sogenannte Nebenströme. Aber schon an diesen gaben sich die grossen Schwierigkeiten, mit denen die Beobachtung der Wirkungen so flüchtiger Ströme verknüpft ist, zu erkennen.

90 Sobald man aber den Versuch macht aus der Wirkung der geschlossenen Stromkreise Rückschlüsse zu ziehen auf die Wirkungen, welche die einzelnen Theile dieser Stromkreise aufeinander ausüben, ist man gezwungen Hypothesen zu machen, für welche bisher die experimentelle Prüfung fehlte.

Von den verschiedenen elektrodynamischen Theorien, welche seit Ampère's Arbeiten aufgestellt worden sind, musste man vor allen Dingen verlangen, dass sie in Bezug auf die gegenseitigen Wirkungen geschlossener Ströme aufeinander Folgerungen geben, die mit Ampère's Theorie und den von Neumann sen. daraus hergeleiteten Inductionsgesetzen übereinstimmen, weil die Uebereinstimmung der letzteren mit den

Thatsachen hinreichend verbürgt erschien. Eine Theorie, welche das nicht leistete, konnte überhaupt nicht gebraucht werden. In der That entsprechen nun aber dieser Forderung Theorien sehr verschiedener Art, von denen ich hier nur 1) Ampère's Annahme anziehender oder abstossender Kräfte zwischen den Stromelementen, 2) Faraday's und Grassmann's Annahme von Kräften, welche immer senkrecht gegen das Stromelement wirken, 3) Hrn. F. E. Neumann's Potentialgesetz, 4) Hrn. W. Weber's Annahme anziehender oder abstossender Kräfte zwischen den Elektricitäten selbst, deren Grösse nicht bloss von der Entfernung, sondern auch von der Geschwindigkeit und Beschleunigung abhängig ist, 5) eine ähnliche Annahme von Gauss, die nachher Riemann wieder aufgenommen hat, mit etwas abweichender Form des Gesetzes, ferner 6) Hrn. C. Neumann's Annahme eines sich mit messbarer Geschwindigkeit im Raum ausbreitenden Potentiales, und endlich 7) Hrn. Cl. Maxwell's Zurückführung der elektrodynamischen Wirkungen auf magnetische und diëlektrische Polarisation des raumfüllenden Aethers, welche eine mathematische Durcharbeitung Faraday'scher Ansichten giebt, als die bekannteren nennen will.

Diese verschiedenen Theorien unterscheiden sich durch ihre verschiedenen Annahmen über die Art der Wirkung von 91
Stromelement zu Stromelement, oder auch von elektrischen Massentheilchen zu Massentheilchen, und es fallen deshalb ihre Folgerungen über die Wirkungen ungeschlossener Ströme zum Theil verschieden aus, während Uebereinstimmung herrscht, soweit nur geschlossene in Betracht kommen. Eben deshalb ist aber eine Entscheidung zwischen denselben nur zu gewinnen durch die experimentelle und theoretische Untersuchung ihrer Folgerungen für ungeschlossene Ströme, und alle Versuche, dies durch Untersuchungen an geschlossenen Strömen leisten zu wollen, sind principiell falsch angelegt.

Da die Schwierigkeiten der experimentellen Ausführung hauptsächlich durch die kurze Dauer der zu einem Ende der Leitung führenden Ströme bedingt sind, welche letztere nur so lange andauern, bis die zur Ladung der Oberfläche des betreffenden Leiters nöthige Elektricitätsmenge herbeigeführt ist, so war eher Aussicht über diejenigen Theile der Kräfte Auf-

schluss zu erhalten, welche der Wirkung von Stromelementen auf Stromenden entsprechen, als über diejenigen Theile, welche von Stromende auf Stromende wirken. Denn im ersteren Falle hat man es doch nur mit einem dieser sehr flüchtigen Stromendtheile zu thun, während die mitwirkenden Stromelemente einem starken dauernden Strome angehören oder auch durch einen starken Magneten vertreten werden können.

In der That besteht in dieser Beziehung eine Differenz zwischen dem von Hrn. F. E. Neumann[1]) für geschlossene Ströme aufgestellten Potentialgesetze, dessen unbeschränkter Anwendung auch auf ungeschlossene Ströme aber nach unserer bisherigen Kenntniss der Thatsachen nichts im Wege stand, wie ich mich nachzuweisen bemüht habe, und zwischen dem Ampère'schen Gesetze andererseits, und derjenigen Form des
92 Inductionsgesetzes, welches ebenfalls und schon früher von Hrn. F. E. Neumann[2]) direct aus dem Ampère'schen Gesetze abgeleitet worden war, und welches übrigens mit dem aus der Weber'schen Hypothese über das Grundgesetz der elektrischen Kräfte hergeleiteten übereinstimmt, sowie mit den Gesetzen, welche Hr. C. Neumann, Sohn, nach einander von verschiedenen Hypothesen ausgehend abgeleitet hat.

Wenn man aus dem Potentialgesetze die Kräfte herleitet, die von jedem Punkt des einen Leiters auf jeden Punkt des anderen wirken müssten, um den in dem Potential gegebenen Betrag der Arbeit zu leisten, so erhält man ausser den ponderomotorischen Kräften, welche von Stromelement zu Stromelement wirken, und die mit den von Ampère angenommenen vollkommen übereinstimmen, noch solche, die zwischen den Stromelementen und Stromenden wirken, deren Intensität der Geschwindigkeit proportional ist, mit der die Dichtigkeit der Elektricität an dem Stromende wächst, ferner proportional der nach der Verbindungslinie beider gerichteten Stromcomponente in dem Stromelemente, und umgekehrt proportional der

1) Ueber ein allgemeines Princip der mathematischen Theorie inducirter elektrischer Ströme (der Akademie vorgetragen am 9. August 1847). Berlin, Reimer 1848.

2) Die mathematischen Gesetze der inducirten elektrischen Ströme. Schriften der Berliner Akad. der Wiss. von 1845. Berlin, Reimer 1846.

Entfernung zwischen beiden. Die Kraft ist anziehend, wenn die in dem Stromende sich anhäufende Elektricität in dem Stromelemente von jenem wegfliesst.

Hrn. Grassmann's ponderomotorisches Gesetz enthält die Kraft, welche Stromenden auf Stromelemente, nicht aber die, welche die letzteren auf erstere ausüben. Darin ist also die Gleichheit der Action nicht gewahrt. Das Grassmann'sche Gesetz fällt übrigens seinem Resultat nach mit Faraday's Regel zusammen, wonach die ponderomotorische Kraft auf Stromelemente immer senkrecht zu ihnen selbst und zu den Magnetkraftlinien gerichtet ist. Nur sind in Faraday's Vorstellung und in der sich ihm anschliessenden von Cl. Maxwell die Stromenden durch die Annahme beseitigt, dass von jedem Stromende aus sich elektrische Bewegungen in das isolirende 93
Medium hinein fortpflanzen, welches die Leiter voneinander trennt.

Ich habe in meiner, der Akademie im Februar 1873 gemachten Mittheilung schon erwähnt, dass man diese vom Potentialgesetze geforderten ponderomotorischen Wirkungen auf Stromenden von denen, welche die Stromelemente erleiden, würde isoliren können, wenn man als Vertreter der geschlossenen Stromsysteme starke in sich selbst zurücklaufende ringförmige Magnete ohne Pole anwendet. Diese wirken auf andere Magnete und geschlossene Ströme gar nicht ponderomotorisch ein, wohl aber würden sie nach dem Potentialgesetze auf Stromenden einwirken müssen, beziehlich letztere auf die ringförmigen Magnete, und zwar so, dass wenn der Magnet durch ein System von Kreisströmen ersetzt gedacht wird, er diejenige Seite des Ringes dem Stromende zuzuwenden streben wird, in welcher die dem Stromende zufliessende Elektricität von der Axe des Ringes wegfliesst.

Es erschien möglich auf einem von mir schon in Borchardt's Journal für Mathematik Bd. 78, S. 281 angedeuteten Wege Stromenden von hinreichender Wirksamkeit zu erhalten mittels elektrischer Convection. Ich verstehe hierunter entsprechend dem Gebrauche, der von diesem Worte in der Wärmelehre gemacht wird, die Fortführung der Elektricität mittels der Fortbewegung elektrisch geladener Körper. Das Potentialgesetz schreibt elektrodynamische Wirkungen nur der

in ponderablen Trägern sich bewegenden Elektricität zu, nicht aber der convectiv fortgeführten. Es war also zu versuchen, ob eine Elektricität ausströmende Spitze die Wirkung eines Stromendes zeige, da die durch die Fortbewegung der elektrisch abgestossenen Luft fortgeführte Elektricität möglicher Weise nicht als elektrodynamische Fortsetzung der durchströmten Leitung in Betracht kam.

Versuche dieser Art übernahm Hr. N. Schiller während
94 des vorigen Sommers im physikalischen Laboratorium der hiesigen Universität auszuführen. Ein geschlossener Stahlring wurde mit einem Leitungsdrahte umwickelt und magnetisirt. Die Stärke der entstandenen Magnetisirung des Ringes konnte durch den Inductionsstrom bestimmt werden, den derselbe in einer Anzahl anderer, vom ersten Drahte getrennter Drahtwindungen beim Magnetisiren gab. Der Ring wurde an einem langen Coconfaden aufgehängt in einem Gehäuse, welches äusserlich ganz mit Stanniol überdeckt wurde, um elektrostatische Anziehungskräfte auszuschliessen. Auch das Glas, durch welches ein am Magneten befestigter Spiegel beobachtet werden konnte, war durch ein Metallgitter bedeckt. Durch eine von aussen genäherte metallene Spitze strömte die gesammte durch eine schnell gedrehte Holtz'sche Maschine entwickelte Elektricität in die Luft aus. Die Spitze wurde derjenigen Seite des Kastens gegenübergestellt, wo sich innen der eine verticale Theil des Ringes befand. Der Ring hätte unter diesen Umständen eine Ablenkung erfahren müssen, wenn die Spitze als Stromende im Sinne der Potentialtheorie wirkte. Das Resultat der so angestellten Versuche war aber durchaus negativ. Hr. N. Schiller hat seitdem diese Versuche in Moskau mit vollkommeneren Apparaten fortgesetzt unter Bedingungen, wo die Grösse der Magnetisirung des Ringes und die Intensität des von der Elektrisirmaschine gelieferten Stromes genau bestimmt, und nachgewiesen werden konnte, dass die nach dem Potentialgesetz zu erwartende Ablenkung gross genug sein würde, um sicher beobachtet werden zu können, wenn sie existirte. Die Resultate waren ebenso rein negativ. Ich erlaube mir am Schlusse dieses Aufsatzes die darauf bezüglichen Mittheilungen aus einem an mich gerichteten

Briefe des genannten Beobachters beizufügen. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Versuche behält sich derselbe selbst zu geben vor.[1])

Daraus ist also zu schliessen, dass entweder die vom Po- 95
tentialgesetze angezeigten Wirkungen der Stromenden nicht existiren, oder dass ausser den von diesem Gesetze angezeigten elektrodynamischen Wirkungen auch noch solche der convectiv fortgeführten Elektricität bestehen, dass das Potentialgesetz also unvollständig sei, wenn man in ihm nur Rücksicht nimmt auf Fernwirkungen der in den Leitern fortströmenden Elektricität.

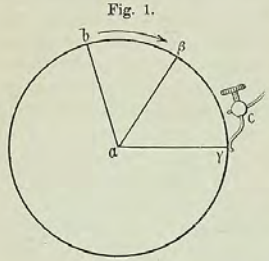
Andererseits hängt mit dieser Differenz in der Bestimmung der ponderomotorischen Kräfte eine solche in der Bestimmung der inducirten elektromotorischen Kräfte in ungeschlossenen Leitern zusammen. Wenn ein Magnet oder ein System geschlossener Ströme inducirend einwirkt auf einen ungeschlossenen linearen Leiter ab, welcher in die Lage $\alpha\beta$ fortgerückt wird, so ist nach dem von Hrn. Neumann senior aus dem Ampère'schen hergeleiteten Inductionsgesetze die gesammte inducirte von α nach β treibende elektromotorische Kraft gleich dem Potential der inducirenden Ströme (oder Magnete) auf einen Stromkreis, in dem die Einheit des Stromes von α längs der Lage $\alpha\beta$ nach β, von β längs des vom Endpunkte b beschriebenen Weges nach der Anfangslage von b, von da längs der Anfangslage ab des Leiters nach a und endlich längs des vom Punkte a beschriebenen Weges nach α circulirt. Mit dieser Regel fällt in den Resultaten das Faraday'sche Gesetz zusammen, wonach die Stärke der Induction von der Anzahl der durchschnittenen Magnetkraftlinien abhängt.

Folgen dagegen die ponderomotorischen Wirkungen dem Potentialgesetze, so sind in der genannten Berechnung wegzulassen diejenigen Theile des Potentials, die sich auf die beiden Wege $a\alpha$ und βb beziehen; es ist vielmehr nur die Differenz des elektrodynamischen Potentials für die Endlage $\alpha\beta$ minus

1) Diese ist gegeben in Pogg. Annalen Bd. 159. S. 456 und 537.

dem für die Anfangslage ab zu nehmen. Es ergiebt sich hieraus, dass ein Unterschied des Inductionsgesetzes auch für ungeschlossene Leiter nur dann besteht, wenn mindestens das eine Leiterende selbst fortbewegt wird.

96 Fig. 1.

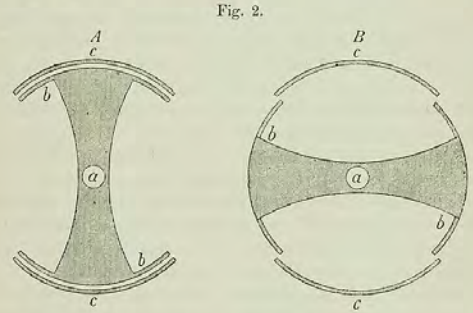


Denken wir uns den Endpunkt a des Leiters (ab Fig. 1) festliegend, b aber im Kreise um a drehbar, ferner die wirkenden Magnete und Stromtheile so angeordnet, dass die ersteren Rotationskörper bilden, deren magnetische Axe, wie die Axe ihrer Form mit der auf dem Mittelpunkte des Kreises errichteten Normale seiner Ebene zusammenfällt, während die Stromkreise zu dieser Axe concentrische Kreise bilden. Bei solcher Anordnung ist die relative Lage des Radius $a\beta$ zu den Magneten oder Strömen genau dieselbe wie ab; das elektrodynamische Potential hat in beiden Fällen den gleichen Werth, nämlich Null, und das Potentialgesetz würde die Folgerung ergeben, dass in diesem Falle keine elektromotorische Kraft während der Drehung des Radius ab in die Lage $a\beta$ längs desselben wirkt.

Dagegen ist klar, dass der Leiter ab bei seiner Fortbewegung Magnetkraftlinien, die der Axe des Kreises parallel gehen, durchschneidet. Und entsprechender Weise kommt nach der von Neumann gegebenen Regel auch derjenige Theil des Potentials in Betracht, der sich auf den vom Punkte b beschriebenen Weg, d. h. den Kreisbogen $b\beta$ bezieht. Dieser Theil des Potentials hat in der That einen von Null verschiedenen Werth; geschieht die Strömung der Kreisströme im Sinne des neben gesetzten Pfeiles und der Bewegung von b nach β, so würde das Potential positiv sein, also die Induc-
97 tionskraft von a nach β hin wirken müssen. Ein so gerichteter Strom würde nach Ampère's Gesetz der Bewegung entgegen wirken.

Tritt an dem Ende b des rotirenden Radius schleifende Berührung mit einem feststehenden Leiter ein, wie in der Lage $a\gamma$ mit c, so würde das Potentialgesetz genau dieselbe inducirte Kraft anzeigen, da dann die Leitung a über γ bis c geschlossen wäre. In diesem Falle wäre aber nach dem Potentialgesetze die ganze elektromotorische Kraft in den ihre Richtung schnell verändernden Stromfäden der Gleitstelle zu suchen. Die Einführung einer Gleitstelle giebt uns bei einem solchen Versuche also immer die Gelegenheit unabhängig von dem Streit der Theorien die durch die betreffende Bewegung im geschlossenen Kreise erzeugbare elektromotorische Kraft zu bestimmen.

Fig. 2.



Diesen Theil der Versuche habe ich selbst ausgeführt. Zu dem Ende habe ich das Ende b des rotirenden Leiters mit einer Condensatorplatte versehen, welche während seiner Rotation einer anderen ähnlichen nahe gegenübertrat. Schematisch ist dies dargestellt in der Fig. 2 *A*. Es ist a wieder der Durchschnitt der Axe, welche verticale Richtung hat, b sind die cylindrischen beweglichen Condensatorplatten, c die feststehenden. Fig. 2 *A* zeigt dieselben Theile nach einer 98
Drehung um einen rechten Winkel. Die Platten bb und cc sind Quadranten zweier mit der Rotationsaxe a coaxialen Cylinderflächen. Der radiale Träger bb liegt zwischen den Polen eines

starken Elektromagneten. Das untere Ende der Axe *a* ruht auf dem unteren Pole desselben, das obere Ende reicht durch eine Durchbohrung des oberen Theiles des Elektromagneten hinaus bis in einen von magnetischen Richtkräften verhältnissmässig freien Raum und trägt dort einen Commutator, mittels dessen die Platten *cc* während der Stellung *A* zur Erde abgeleitet, in der Stellung *B* aber mit der isolirten Platte eines Condensators nach Kohlrausch verbunden werden. Werden die Platten *bb* durch magnetische Induction positiv geladen, so laden sich die Platten *cc* in der Stellung *A* von der Erde aus negativ, und zwar wirkt der Apparat hierbei wie ein Condensator, sodass eine mässige elektromotorische Kraft ein verhältnissmässig bedeutendes Quantum Elektricität anhäuft. Gehen dann die Platten in die Stelle *B* über, so wird die gesammelte negative Elektricität, deren Potential durch die Entfernung der positiven Platten *bb* erheblich gesteigert ist, in Kohlrausch's Condensator übergeführt, und häuft sich in diesem an, bis dessen isolirte Platte selbst das Potential der Platten *cc* in der Stellung *B* angenommen hat.

Die Ladung von Kohlrausch's Condensator wird dann an einem Thomson'schen Quadrantelektrometer gemessen.

Ich übergehe hier die ausführliche Erörterung der Fehlerquellen, die sich geltend machen konnten und zum Theil gemacht haben, ehe ich die Mittel zu ihrer Beseitigung fand. Ich will nur kurz bemerken, dass nach jeder einzelnen Beobachtung die Pole des Magneten gewechselt wurden, wodurch der Einfluss aller Fehlerquellen von constanter Richtung beseitigt wird, dass ferner zwischen den Versuchen mit schneller Drehung immer solche mit langsamer Drehung angestellt wurden, um den Einfluss der durch den magnetisirenden Strom her-
99 vorgebrachten elektrostatischen Ladungen zu eliminiren. Da hier doppelte Condensation wirkt, so sind ausserordentliche kleine elektrische Einflüsse im Stande Ladungen hervorzubringen. Ich behalte die ausführliche Beschreibung der Versuche und Methoden einem anderen Orte vor.

Es gelang mir schliesslich bei grosser Rotationsgeschwindigkeit und mit starken magnetisirenden Strömen Ablenkungen am Elektrometer bis zu 67 Theilstrichen zu erzielen, welche

mit der Richtung der Magnetisirung und mit der Richtung der Bewegung ihr Zeichen wechselten, und an deren Entstehung aus elektrodynamischer Induction ich keinen Zweifel mehr hegen konnte. Die inducirte elektromotorische Kraft, welche den rotirenden Condensator lud, entspricht $\frac{1}{31}$ von der eines Daniell'schen Elementes.

Andererseits konnten die Verbindungen mit dem Commutator auch so hergestellt werden, dass die feststehenden Platten *c* in der Stellung *A* mit Kohlrausch's Condensator verbunden wurden, in der Stellung *B* mit der Erde. Dann wurde in der ersten Stellung dem grossen Condensator so lange Elektricität entzogen, und in der zweiten Stellung an die Erde abgegeben, bis seine Potentialfunction den Werth angenommen hatte, der den Platten *c* bei dem Elektricitätsquantum Null zukam, wenn sie der vertheilenden Wirkung der bewegten und elektrodynamisch inducirten Platten ausgesetzt waren. Die dabei entstehende Ladung ergab nach Entfernung der Platten des grossen Condensators voneinander am Elektrometer die Ablenkung 12,42, während 13,8 derjenige Werth gewesen wäre, der sich aus der bei der ersten Stellung des Commutators beobachteten Ablenkung von 67 nach der Capacität des Condensators hätte ergeben müssen. Letztere war durch Ladung des rotirenden Condensators mittels eines Daniell'schen Elementes bestimmt worden.

Die beschriebenen Versuche zeigen zunächst, dass die Platten des rotirenden Condensators durch eine inducirte elek- 100
tromotorische Kraft geladen werden, auch wenn keine Gleitstelle vorhanden ist.

Es wäre nun noch zu fragen, ob die ganze elektromotorische Kraft, die in einem durch eine Gleitstelle geschlossenen Kreise wirkt, auch in dem ungeschlossenen Kreise thätig war. Diese Frage war bei der Anfertigung des Apparates vorgesehen worden, und ich hatte deshalb an dem oberen Rande der festen Platten *cc* verstellbare Federn anbringen lassen, welche bei passender Einstellung metallische Stifte, die am oberen Rande der beweglichen Platten *bb* angebracht waren, berühren konnten. Während dieser Berührung war die inducirte Leitung zwischen ruhenden Endpunkten, nämlich der Axe des rotirenden Theils und den festen Platten *c* geschlossen, für welchen

Fall die zweifelhaften Punkte der Theorie keinen Einfluss haben. Von c aus konnte direct der Kohlrausch-Condensator geladen werden. Die Ladung war unter übrigens gleichen Umständen etwas grösser, nämlich 18,71, als im letztbeschriebenen Falle, wo sie nur 13,42 betrug. Indessen berechtigt dies nicht auf eine entsprechende Grösse der elektromotorischen Kraft in der Contactstelle zu schliessen. Denn es ergab sich, dass die elektromotorische Kraft nicht dieselbe blieb, wenn die Gleitstelle in verschiedener Höhe der rotirenden Platten angebracht wurde, was geschehen konnte, nachdem man eine der Platten c entfernt hatte. In mittlerer Höhe der Gleitstelle, der Mitte beider Magnetpole gegenüber, war die elektromotorische Kraft am kleinsten, etwa nur $\frac{5}{6}$ derjenigen an der oberen Anschlagstelle, was sich dadurch erklärt, dass die magnetischen Kraftlinien am Orte der Condensatorplatten ein wenig nach aussen gebaucht waren, und deshalb zum Theil die Condensatorplatten selbst schnitten, und in ihnen schwache elektromotorische Kräfte von der Mitte zum oberen und unteren Rand hin inducirten. Der obige Ausschlag von 18,17 für die Gleitstelle am oberen Rande, reducirte sich also auf 13,36 für
101 eine Gleitung an der Mitte der beweglichen Platten. Bei den Versuchen ohne Gleitstelle kommt natürlich der Mittelwerth der elektromotorischen Kraft in Betracht, für die ganzen condensirenden Flächen berechnet. Dass nun hier die beobachtete Ablenkung 13,42 so wenig grösser ist, als die an der mittleren Gleitstelle wirkende Kraft 13,36 erklärt sich dadurch, dass im ersteren Falle das Potential der Flächen von b nur durch Vertheilung auf die Platten c wirkte, und die Zahl 13,36 deren Potentialwerth misst, während ihr Elektricitätsquantum gleich Null war. Unter diesen Umständen ist das durch Vertheilung erzeugte Potential nothwendig etwas kleiner, als das die Vertheilung erzeugende.

Bestätigt wurde diese Ansicht durch andere Versuche, bei denen ich nach Beseitigung der einen Platte c das Metallgestell des Magneten und die mit ihm verbundene Batterie isolirte und nur durch Drähte, die in der Mitte der unbedeckten rotirenden Platte b schleiften, die genannten Leiter mit der Erde verband. Die gebliebene eine Platte c wurde in der

Stellung A, wo sie durch b gedeckt war, mit der Erde, in der Stellung B ungedeckt mit dem Kohlrausch-Condensator verbunden. Sie erhielt eine schwache Ladung von der Grösse 5,3 und von derselben Art, als wäre die rotirende Axe nicht durch die Gleitstelle, sondern von ihren Spitzen aus zur Erde abgeleitet gewesen, wie in den erst beschriebenen Versuchen. Daraus ging unzweideutig hervor, dass die in der Gleitstelle selbst vielleicht vorhandene elektromotorische Kraft jedenfalls kleiner war, als die Differenz zwischen dem Mittelwerthe und dem Minimalwerthe der bei den verschiedenen Höhen der Gleitstelle in sämmtlichen bewegten Theilen wirkenden inducirten Kraft. Wenn also überhaupt ein endlicher Theil der elektromotorischen Kraft in der Gleitstelle seinen Sitz hat, so ist derselbe verhältnissmässig sehr klein ($\frac{1}{23}$ der Gesammtkraft) und bei der bisher erreichten Genauigkeit dieser Messungen den Fehlerquellen gegenüber noch nicht von solcher Grösse, dass ich seine Existenz verbürgen möchte.

Es folgt nun hieraus, dass die Potentialtheorie, wenn in 102
ihr nur die in den Leitern vorkommenden elektrischen Bewegungen und deren Fernwirkungen berücksichtigt werden, mit den Thatsachen in Widerspruch tritt. Die beschriebenen Versuche fügen sich dagegen hinreichend gut unter das von F. E. Neumann direct aus der Ampère'schen Hypothese abgeleitete Gesetz. Dass übrigens die Ampère'sche Hypothese auch für die Inductionen zwischen je zwei ungeschlossenen Leitern mit dem Gesetz von der Erhaltung der Kraft nach jeder Richtung hin in Uebereinstimmung gebracht werden kann, habe ich in meinem dritten Aufsatze über die Theorie der Elektrodynamik (Journal für Mathematik Bd. 78) nachgewiesen.[1])

1) Ich brauche hier wohl kaum daran zu erinnern, dass ich das Potentialgesetz bisher zwar gegen nichtige Einwände vertheidigt habe, aber doch immer nur als ein solches, über dessen Richtigkeit endgiltig nur neue Versuche entscheiden könnten. Die Punkte zu finden, wo das Experiment angreifen könne, war der ausgesprochene Zweck meiner früheren Arbeiten, der nun in einem wesentlichen Theile erreicht ist. So weit die einfachere Gesetzmässigkeit einer solchen Theorie bei Mangel entscheidender Thatsachen grössere Wahrscheinlichkeit giebt, schien diese mir allerdings auf Seiten des Potentialgesetzes zu liegen, und deshalb erschien letzteres mir besonders beachtenswerth.

Aber auch das Potentialgesetz kann den hier gewonnenen Resultaten entsprechend ergänzt werden, wenn man mit Faraday und Maxwell annimmt, dass auch in den Isolatoren elektrische Bewegungen mit elektrodynamischer Wirksamkeit eintreten können, wodurch dieselben diëlektrisch polarisirt werden. Ich habe diese Hypothese schon am Schluss meiner ersten elektrodynamischen Abhandlung im 72. Bande des Journals für Mathematik mit dem Potentialgesetz in Verbindung gebracht, mit Beziehung auf die elektrischen Bewegungen in ruhenden Leitern und Isolatoren. Die Theorie von Hrn. Cl. Maxwell ergiebt sich aus dieser Modification des Potentialgesetzes, wenn man die Constante der diëlektrischen Polarisation (ε in meiner Abhandlung) unendlich gross werden lässt.
103 Bei diesem Grenzfall würden überhaupt keine ungeschlossenen elektrischen Ströme mehr bestehen, wie auch Hr. Maxwell ausdrücklich hervorgehoben hat, indem jede elektrische Bewegung in Leitern, die zu einer Anhäufung der Elektricitäten an ihrer Oberfläche führt, sich in den umgebenden Isolatoren als äquivalente Bewegung entstehender oder vergehender diëlektrischer Polarisation fortsetzen würde.

Ich behalte mir vor, die vollständige mathematische Ausführung der Principien für die bei Bewegung der Leiter und Isolatoren eintretenden ponderomotorischen und elektromotorischen Wirkungen, auf Grundlage der oben bezeichneten Annahmen an einem anderen Orte zu geben und dadurch die Verbindung zwischen der Potentialtheorie und der Maxwell'schen vollständig herzustellen. Hier wird es genügen, in Bezug auf die vorbeschriebenen Versuche folgendes anzuführen.

Denkt man sich zwischen den beiden aneinander vorbeigleitenden Condensatorplatten die Schicht der isolirenden Luft (beziehlich des Aethers) in kleine Prismen zerschnitten, die in einem gegebenen Augenblicke senkrecht zu den Condensatorflächen stehen, dann aber sich mit den Luftschichten verschieben, so ist jedes dieser Prismen in einer Bewegung begriffen, durch welche es in tangentiale Richtung überzugehen und in dieser Richtung sich zu verlängern strebt, sodass es sich der zugewendeten Seite der um den Elektromagneten circulirenden Kreisströme parallel streckt. In einem Drahtstücke, was

diese Bewegung macht, würde nach dem Potentialgesetze eine elektromotorische Kraft wirken gleich derjenigen, die wir bei den Versuchen mit der Gleitstelle finden. Das Gleiche würde bei diëlektrischer Polarisationsfähigkeit der Luftprismen in diesen geschehen, es würden sämmtliche Molekeln der Prismen nach der einen Richtung hin positiv, nach der anderen Richtung hin negativ geladen werden, und dem entsprechend würde in der der positiven Seite der Molekeln gegenüberstehenden Condensatorfläche negative Elektricität angehäuft 104
werden, ihrer negativen Seite gegenüber positive. Somit würden die Metallflächen sich elektrisch laden können, ohne dass eine elektrodynamisch inducirte Kraft den metallischen Leiter selbst zu treffen brauchte.

Setzen wir das elektrische Moment in der Volumeneinheit der Luft in Richtung der x gleich $\mathfrak{x}$ und bezeichnen wir mit $\mathfrak{X}$ die in gleicher Richtung wirkende elektromotorische Kraft, und mit φ die elektrische Potentialfunction im Innern des Diëlektricum (wie in meiner Abhandlung im 72. Bande des Journals für Mathematik), so würde zwischen den Condensatorplatten, da wo die xAxe zu ihnen normal ist, zu setzen sein:

$$\mathfrak{x} = \varepsilon\left(\mathfrak{X} - \frac{\partial\varphi}{\partial x}\right).$$

Dabei würde gegen die Grenzen der Luftschicht in Richtung der positiven x die elektrische Grenzschicht von der Dichte $+\mathfrak{x}$ hingeschoben sein, in der Richtung der negativen x die Schicht $-\mathfrak{x}$. Wenn nun an beiden Metallflächen selbst sich die elektrischen Dichtigkeiten $+e$ und $-e$ gesammelt haben, so ist nach bekannten Sätzen

1) an der Seite des positiven $\mathfrak{x}$:

$$-4\pi(\mathfrak{x}+e) = -\frac{\partial\varphi}{\partial x},$$

oder

$$+4\pi e = (1+4\pi\varepsilon)\frac{\partial\varphi}{\partial x} - 4\pi\varepsilon\mathfrak{X};$$

2) an der Seite der negativen x ebenso:

$$+4\pi(\mathfrak{x}+e) = \frac{\partial\varphi}{\partial x},$$

oder

$$-4\pi e = (1+4\pi\varepsilon)\frac{\partial\varphi}{\partial x} - 4\pi\varepsilon\mathfrak{X}.$$

Wenn nun die beiden Condensatorflächen übrigens durch eine nicht von inducirten Kräften getroffene metallische Leitung zusammenhingen, wie dies nach den Annahmen der Potentialtheorie in unseren Versuchen der Fall war, so wäre φ in
105 beiden Condensatoren gleich, folglich in ihrem engen Zwischenraume $\partial\varphi/\partial x = 0$, und die gebundene Elektricität:

$$e = -\varepsilon\mathfrak{X}.$$

Wenn dagegen nach den Annahmen der Ampère'schen Theorie die gesammte elektromotorische Kraft $\mathfrak{X}h$ in dem metallischen Kreise wirkte, so wäre der Unterschied der Potentiale an beiden Flächen gleich $-\mathfrak{X}h$ zu setzen, also im Zwischenraume:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\mathfrak{X},$$

wobei h den Abstand beider Flächen bezeichnet, und:

$$e = -\left(\frac{1}{4\pi} + \varepsilon\right)\mathfrak{X}.$$

Ist ε sehr gross, so werden beide Werthe merklich gleich, das heisst, dann würde auch unter Annahme des Potentialgesetzes die elektrische Ladung nahehin so gross werden, als sie es nach dem Ampère'schen sein müsste, sowie es in unseren Versuchen in der That der Fall war. Ist ε unendlich gross, so würde jeder Unterschied zwischen beiden Fällen schwinden. Dass daraus nicht geschlossen werden dürfte, dass auch die Ladungen unendlich gross werden, weil dann andere Bestimmungen der elektrischen Maasseinheiten nöthig werden, habe ich schon in meiner mehrerwähnten Abhandlung erörtert.

Die Entscheidung zwischen den beiden noch übrig bleibenden Theorien, deren eine aus der Ampère'schen Hypothese abgeleitet ist und nur Fernwirkungen von Leiter zu Leiter berücksichtigt, und andererseits der Maxwell'schen (beziehlich dem die Isolatoren mitberücksichtigenden Potentialgesetz) wird wohl zunächst durch Untersuchung der auf die Isolatoren ausgeübten elektrodynamischen Wirkungen gewonnen werden müssen.

XL.

Bericht betreffend Versuche über die elektromagnetische Wirkung elektrischer Convection,

ausgeführt von Hrn. **Henry A. Rowland.**

Aus: Poggendorff's Annalen Bd. CLVIII. S. 487—493. — Monatsberichte der Berliner Akademie März 1876.

Ich verstehe unter elektrischer Convection die Fortführung 487
von Elektricität durch Bewegung ihrer ponderablen Träger. Ich habe in meinen letzten Arbeiten über die Theorie der Elektrodynamik [1]) schon Versuche vorgeschlagen, die dann von Hrn. N. Schiller ausgeführt worden sind, bei denen die Frage in Betracht kam, ob elektrische Convection elektrodynamisch gleichwerthig sei der Strömung der Elektricität in einem Leiter, wie das die Theorie von Hrn. W. Weber annimmt. Die gedachten Versuche hätten möglicher Weise eine Entscheidung gegen die Existenz einer solchen Wirkung geben können; das thaten sie nicht, aber durch dieses negative Resultat wurde die Existenz der fraglichen Wirkung andererseits auch noch nicht erwiesen. Hr. Rowland hat nun eine Reihe directer Versuche im physikalischen Laboratorium der hiesigen Universität ausgeführt, welche den positiven Beweis geben, dass
488 auch die Bewegung elektrisirter ponderabler Körper elektromagnetisch wirksam ist. Ich bemerke dabei, dass derselbe den Plan für seine Versuche schon gefasst und vollständig überlegt

1) Monatsberichte der Akademie vom 17. Juni 1875, S. 425. (Annal. Bd. 158, S. 94. — Siehe oben S. 779 ff.)

hatte, als er in Berlin ankam, ohne vorausgehende Einwirkung von meiner Seite.

Der bewegte Träger der Elektricität war eine Scheibe von Ebonit, 21,1 cm im Durchmesser und ein halbes Centimeter dick. Dieselbe konnte mit grosser Geschwindigkeit (bis zu 61 Mal in der Secunde) um eine in ihrer Mitte befestigte verticale Axe laufen. Die Ebonitscheibe war auf beiden Seiten vergoldet, die Vergoldung aber von der Axe isolirt. Nahe oberhalb und unterhalb derselben lagen Glasscheiben, 38,9 cm im Durchmesser, in der Mitte durchbohrt, um die Axe der Ebonitscheibe durchzulassen. Die Glasscheiben waren ebenfalls in einem ringförmigen Streifen (24 cm äusserer, 8,9 cm innerer Durchmesser) vergoldet. Meist war die vergoldete Seite der Ebonitscheibe zugekehrt. Die vergoldeten Flächen der Glasscheiben waren in der Regel zur Erde abgeleitet, während die Ebonitscheibe zwischen ihnen durch eine Spitze, die $\frac{1}{3}$ mm von ihrem Rande entfernt ihr zugekehrt war, mit einer der Belegungen einer grossen isolirten Leydener Batterie, die als Vorrathskammer für die Elektricität diente, elektrisch communicirte. Ein dazwischen geschalteter Commutator besonderer Construction erlaubte bald die eine, bald die andere Belegung entweder mit der Ebonitscheibe oder mit der Erde zu verbinden. Alles Eisen war in der Construction dieser Theile vermieden.

Dicht über der oberen Glasscheibe war eine höchst empfindliche astatische Nadel an einem in der Wand befestigten Arme aufgehängt, ganz eingeschlossen von einem zur Erde abgeleiteten Messinggehäuse. Die beiden Nadeln waren 1,5 cm lang, aber weit (17,98 cm) voneinander entfernt. Ihre Ablenkungen wurden durch Spiegel und Fernrohr abgelesen. Die Oeffnung vor dem Spiegel war durch einen metallischen Hohlkegel gegen äussere elektrische Einflüsse geschützt. In der That liess die elek-
489 trische Ladung der grossen Batterie und die Umkehr der Elektrisirung der Ebonitscheibe keine Spur von Einwirkung auf die Nadel erkennen, so lange die Ebonitscheibe still stand.

Dagegen zeigte sich bei schneller Rotation auch ohne Elektrisirung die Wirkung von Rotationsmagnetismus, welcher grösstentheils von der Messingaxe der rotirenden Scheibe herrührte, und durch Abdrehen derselben auf 0,9 cm Dicke erheblich vermindert wurde. Die Wirkung der Elektrisirung der Scheibe liess sich von der des Rotationsmagnetismus dadurch trennen, dass man mittels des erwähnten Commutators positive und negative Elektrisirung wechseln liess, während die Rotationsgeschwindigkeit unverändert erhalten wurde. Die Verrückung der Gleichgewichtslage der Nadel betrug 5 bis $7\frac{1}{2}$ Scalentheile, ihr Schwingungsbogen beim Wechsel der Elektrisirung also 10 bis 15 Theile. Dieser Erfolg trat in Hunderten von Beobachtungen, die mit allmählig immer mehr verbessertem Apparate im Verlaufe mehrerer Wochen angestellt wurden, immer wieder in demselben Sinne ein. Der Sinn der Ablenkung der Nadel, deren Länge normal zum Radius der Scheibe stand, war immer ein solcher, wie ihn ein mit der Rotation der positiv geladenen Scheibe oder gegen die Rotation der negativ geladenen Scheibe fliessender positiver elektrischer Strom hervorgebracht haben würde.

An der Wirkung wurde nichts geändert, als die Vergoldung der Ebonitplatte in einer Reihe radialer Linien fortgenommen wurde, sodass ringförmige elektrische Ströme nicht mehr zu Stande kommen konnten. Auch wurde statt der vergoldeten Ebonitplatte eine dünne Glasplatte eingesetzt, die wie die Scheibe einer Holtz'schen Maschine durch Spitzen elektrisirt werden konnte, während nur eine vergoldete ruhende Platte, zur Erde abgeleitet, um möglichst viel Elektricität zu binden, sich dicht unter ihr befand. Der Sinn der Ablenkungen war derselbe wie bei den früheren Versuchen; sie waren aber kleiner, da die Bedingungen für starke Elektrisirung nicht so günstig waren.

Um die Wirkung der durch Convection fortgeführten Elek- 490
tricität mit der in Leitern strömenden zu vergleichen, wurden Versuche in folgender Weise angestellt.

Die Ebonitscheibe wurde neu vergoldet und der Goldüberzug durch eine Reihe feiner kreisförmiger Linien in Ringe getheilt, die voneinander isolirt waren. Der innerste Goldring war mit der Axe verbunden; die übrigen konnten sich wenigstens nicht erheblich laden, ohne sich durch sehr kurze Funken gegenseitig zu entladen. Zwei elektrisirte Platten, von der Form je eines Kreissectors, der aber nicht bis zur Axe reichte,

wurden oben und unten der rotirenden Platte gegenübergestellt. Unter diesen Umständen musste sich in dem von den letztgenannten Platten bedeckten Sector der Goldringe Elektricität durch elektrostatische Induction anhäufen und convectiv fortgeführt werden. Wenn dies positive Elektricität war, wurde dieselbe frei an dem in Richtung der Rotation vorderen Rande des inducirten Sectors, während am hinteren Rande desselben fortdauernd neue positive Elektricität gebunden, beziehlich negative Elektricität frei wurde.

Unter diesen Umständen musste die positive Elektricität vom vorderen bis zum hinteren Rande des Sectors überströmen, wozu ihr in jedem Ringe zwei Wege offen standen, zwischen denen sie sich nach dem umgekehrten Verhältniss ihres Widerstandes theilen musste. Umfasst der inducirende Sector $1/n$ des Kreisumfanges, so verhalten sich die Widerstände der im Sector und ausserhalb desselben liegenden Wege wie $1 : n-1$, und es gehen deshalb $(n-1)/n$ des Stromes durch den Sector und $1/n$ ausserhalb desselben zurück. Durch Convection wird im Sector dem Strom entgegen ein der Summe beider Ströme entsprechendes Quantum fortgeführt. Wirkt also convective Bewegung der Elektricität wie geleitete, so ist auch im Sector die Gesammtbewegung:

$$1 - \frac{n-1}{n} = \frac{1}{n}.$$

491 Wirkte dagegen convective Bewegung mehr oder weniger als geleitete, so würde dieser Ueberschuss sich in einem oder dem anderen Sinne an dem Sector zeigen müssen.

Die Versuche zeigten, dass wenn der Sector klein ist ($\frac{1}{8}$ des Umfanges), die kleine Differenz zwischen der Convection 1 und der Leitung $\frac{7}{8}$ überhaupt nicht oder wenigstens nicht sicher mehr beobachtet werden konnte, dass also bei naher Gleichheit der Convection und Conduction auch der elektrodynamische Effect der einen den der anderen merklich aufhob.

Wenn dagegen der Sector die Hälfte des Umfanges einnahm, konnte die hier vorausgesetzte Strömung auch in dem freien Theile der Scheibe beobachtet werden. Für eine sichere Messung war der Betrag aber zu klein.

Bei der Kleinheit der beobachteten elektrodynamischen Wirkung in den früheren Versuchen, wo die Scheibe elektrisirt und in ganzer Ausdehnung von den inducirten Platten gedeckt war, liess die theoretische Berechnung der Grösse der Wirkung aus den bekannten absoluten Werthen der elektrodynamischen Constanten nur angenähert übereinstimmende Werthe erwarten. Doch wurde dieselbe von Hrn. Rowland durchgeführt.

Das Verhältniss, in welchem die Wirkung des Erdmagnetismus auf das astatische Nadelpaar vermindert war, wurde ermittelt, indem man erst die Schwingungsdauer bei gleichgerichteten Nadeln und dann bei astatisch gestellten ermittelte.

Der Werth der elektrischen Potentialfunction in der Leydener Batterie und an der rotirenden Scheibe wurde nach dem von Sir W. Thomson gegebenen Gesetze der Funkenlänge bestimmt, was in diesem Falle ausreichend genau erschien. Vor und nach jedem Versuche wurde eine kleinere Flasche aus der Batterie von neun grossen Flaschen, die den Elektricitätsvorrath enthielt, geladen und an jener die Funkenlänge bestimmt.

Die Geschwindigkeit der Rotation wurde nach der Stellung der Kugeln eines Centrifugalregulators geregelt, der an einer 492
der langsamer rotirenden Axen angebracht war. Die Berechnung nach der Grösse der Rollen stimmte gut überein mit der Bestimmung durch den Ton einer Sirenenscheibe, die zeitweilig an der schnellsten Axe angebracht wurde.

Bei der Berechnung der Elektricitätsvertheilung auf der Scheibe und der elektromagnetischen Richtkraft wurde der am Rande der Scheibe befindliche Ueberschuss der Ladung nach dem für unendlich dünne Scheiben geltenden Werthe berechnet und als ein unendlich dünner Faden am Rande concentrirt gedacht, was beides allerdings nur annähernd richtig war, aber bei der Kleinheit dieses Theiles genügte.

Die Einwirkung auf die obere Nadel war ungefähr $\frac{1}{50}$ von der auf die untere.

Die horizontale Kraft des Erdmagnetismus wurde gleich 0,182 gesetzt, indem Centimeter, Gramm und Secunde als Einheiten gebraucht wurden; die elektrodynamische Constante ist von Hrn. Rowland nach Maxwell's Bestimmungen gleich

28800 Millionen gesetzt. W. Weber's Werth würde 31075 Millionen sein. Ich gebe unten unter M die mit dem ersteren Werth, unter W die mit dem letzteren berechneten Resultate an.

Ich gebe hier nur das Resultat der Berechnung von drei unter günstigen Umständen ausgeführten Versuchsreihen an:

1) Zehn Versuche mit abwechselnd entgegengesetzter Rotation, bei jedem drei Ablesungen, deren mittlere bei entgegengesetzter Elektrisirung der Scheibe gemacht wird, als die erste und die dritte.

Mittlerer Unterschied der Gleichgewichtslage in Scalentheilen	6,735
Funkenlänge	0,284 5
Elektrodynamische Kraft auf das astatische Paar wirkend, beobachtet	0,000 003 27
berechnet M	0,000 003 37
berechnet W	0,000 003 11

493 2) Vier Versuche ebenso:

Unterschied der Stellung	7,50
Funkenlänge	0,295 5
Elektr. Kraft beobachtet	0,000 003 17
berechnet M	0,000 003 49
berechnet W	0,000 003 22

3) Fünf Versuche ebenso:

Unterschied der Stellung	7,60
Funkenlänge	0,292 6
Elektr. Kraft beobachtet	0,000 003 39
berechnet M	0,000 003 55
berechnet W	0,000 003 28

Die Uebereinstimmung darf als genügend angesehen werden bei der Messung einer Kraft, die nur $\frac{1}{50000}$ von der Kraft des Erdmagnetismus beträgt, da in zwei dieser Versuchsreihen die beobachteten Werthe zwischen die den verschiedenen gemessenen Werthen der Weber'schen Constante entsprechenden hineinfallen.

Was die Bedeutung dieser Versuche für die Theorie der Elektrodynamik betrifft, so entsprechen sie den Voraussetzungen

der Theorie von Hrn. W. Weber, aber sie lassen sich auch aus der Maxwell'schen oder aus der die diëlektrische Polarisation der Isolatoren berücksichtigenden Potentialtheorie herleiten. Die Volumelemente der zwischen der bewegten und den ruhenden Platten liegenden Luftschicht erleiden fortdauernd Schiebungen im Sinne einer Rotation um radial gerichtete Drehungsaxen. Die bestehende diëlektrische Polarisation derselben wird sich in jedem materiellen Elemente also fortdauernd ändern, während sie im Raume dieselbe Richtung normal zur Fläche der elektrisirten Scheiben behält. Die entstehenden und vergehenden Componenten dieser Polarisation würden den Strom constituiren, der durch das astatische Nadelpaar angezeigt wird.

XLI.

Ueber die auf das Innere magnetisch oder diëlektrisch polarisirter Körper wirkenden Kräfte.

Aus: Wiedemann's Annalen Bd. XIII S. 385—406. — Monatsberichte der Berliner Akademie vom 17. Februar 1881.

385 Weiches Eisen, in die Nähe eines Magnets gebracht, zeigt selbst Abstossungen und Anziehungen kleiner magnetischer oder magnetisirbarer Körper, die es vorher nicht zeigte. Um diese zu erklären, nimmt man eine gewisse Vertheilung des Magnetismus in den Molecülen des Eisens an. Faraday zeigte später, dass Wirkungen dieser Art nicht blos im Eisen, sondern in fast allen bekannten Körpern in sehr viel geringerer Stärke und zum Theil auch in entgegengesetztem Sinne nachzuweisen sind, und dass genau ähnliche Erscheinungen, die auf eine Vertheilung entgegengesetzter Elektricitäten in den Molecülen elektrischer Isolatoren hindeuten, durch elektrische Anziehungskräfte hervorgerufen werden. Mathematisch wurden diese Erscheinungen von Poisson zuerst für das Gebiet des Magnetismus unter verhältnissmässig einfache Gesetze zusammengefasst, die wenigstens für mässige Stärken der Magnetisirung, und soweit sich nicht Wirkungen der reibungsähnlichen Coërcitivkraft einmischen, den Gang der Erscheinungen gut darstellen. Dieselben allgemeinen Gesetze lassen sich auch auf die schwächeren magnetischen Wirkungen in den paramagnetischen und diamagnetischen Substanzen anwenden, und ebenso auf die elektrische Polarisirung der Diëlektrica, soweit in letzteren nicht Leitung und die der Leitung verwandt

erscheinende Rückstandsbildung Zeit haben, sich zu entwickeln.

Die Erscheinungen, an denen Poisson seine Theorie ausbildete, waren Bewegungen starrer Magnete und magnetisir- 386
baren Eisens im Luftraume. Später ist die Theorie von Sir W. Thomson auch auf die Bewegungen starrer Körper in magnetisirbaren Flüssigkeiten ausgedehnt worden mit Beziehung auf Faraday's diamagnetische Versuche. Sobald sich die Molecüle magnetisch oder elektrisch polarisirter Medien gegeneinander verschieben können, wie in Flüssigkeiten oder in biegsamen elastischen Körpern, so kommen neben den ursprünglich angenommenen Fernkräften noch nothwendig moleculare Wirkungen in Betracht. Die in Richtung der Kraftlinien hintereinander liegenden Molecüle kehren einander befreundete Pole zu und müssen sich gegenseitig anziehen, die seitlich nebeneinander liegenden werden sich gegenseitig abstossen. Die bekannte Theorie der magnetischen Fernwirkung zeigt, dass parallel gerichtete kleine Magnete sich anziehen, wenn die Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte einen spitzen Winkel mit der magnetischen Axe beider macht, der kleiner ist als 54° 44′ (arc cos $1/\sqrt{3}$), sich abstossen, wenn der spitze Winkel grösser ist. Damit in Uebereinstimmung ist Faraday's Voraussetzung, dass in den magnetisch oder diëlektrisch polarisirten Medien ein Zustand von Spannung bestehe in Richtung der Kraftlinien, infolge dessen sich diese zu verkürzen streben, während quer gegen die genannten Linien ein Druck wirke, der die Substanz in dieser Richtung auseinander treibe. Sir W. Thomson[1]) hat schon 1843 den Beweis geführt, dass Kräfte dieser Art dieselben Wirkungen hervorbringen können, wie die directen Fernwirkungen nach der Theorie von Coulomb, und Cl. Maxwell hat diese Annahme von Faraday zur Grundlage seiner ganzen Theorie der Elektricität und des Magnetismus gemacht. Die jüngst veröffentlichten Versuche von Hrn. Quincke zeigen in sehr auffallender Weise das Bestreben elektrischer Isolatoren, sich quer

1) Thomson, Cambridge Mathem. Journ. May 1843. — Reprint. Art. VIII § 147.

gegen die Richtung der elektrischen Kraftlinien zu dehnen, wenn auch diese Versuche über das Verhalten in Richtung der Kraftlinien noch Zweifel bestehen lassen.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist zu zeigen, dass, wenn
387 die Consequenzen von Poisson's Theorie auch nur in der angegebenen Ausdehnung, d. h. in ihrer Anwendung auf die Bewegungen starrer Körper im Luftraume als thatsächlich richtige Beschreibung der beobachtbaren Erscheinungen angesehen werden, und das Gesetz von der Constanz der Energie für dieses Gebiet von Erscheinungen als gültig betrachtet wird, dieses Gesetz allein ohne alle Zuziehung von Hypothesen über die innere Constitution der elektrisch oder magnetisch polarisirten Körper es möglich macht, auch die ponderomotorischen Kräfte zu finden, welche auf die inneren Theile solcher Körper einwirken und bei Formänderungen derselben sich geltend machen. Es ergiebt sich dabei in der That, dass das von Faraday angenommene System von Spannungen längs der Kraftlinien und Drucken quer dagegen im Innern solcher Körper wirksam sein muss. Die einzige Abweichung, welche meine Analyse gegen die von den Herren W. Thomson und Cl. Maxwell aufgestellten Formeln zeigt, ist, dass sie noch eine zweite Constante eintreten macht, durch welche das Verhältniss zwischen den Grössen jener Drucke und Spannungen von der Art der Substanz abhängig gemacht wird.[1])

§ 1. Die Arbeit bei Bewegungen starrer polarisirter Körper im Luftraum.

Da die hierher gehörigen Probleme bei ihrer Anwendung auf Elektricität etwas allgemeinere Form erhalten als bei Poisson's ursprünglicher Anwendung derselben auf Magnetisirung, so will ich im Folgenden zunächst die Benennungen der Elektricitätslehre anwenden. Die Uebertragung auf Magnete erfordert nachher nur unerhebliche Aenderungen. Es mögen λ, μ, ν die Com-

1) Meine in Bd. 72 von Borchardt's Journal für reine u. angew. Mathematik gegebene Darstellung passt, dem dortigen Zwecke entsprechend, nur auf die innerhalb eines ponderabeln Trägers fortgleitende Elektricität.

ponenten der diëlektrischen Momente eines polarisirten Isolators sein, berechnet für die Volumeneinheit seiner Substanz, parallel den Axen der x, y, z genommen; ausserdem möge ε die Raumdichtigkeit, e die Flächendichtigkeit von aussen zugeleiteter Elektricität in seinem Innern oder an seiner Oberfläche 388
bedeuten, und φ die Potentialfunction aller freien, d. h. nicht durch die Polarisirung der Substanz neutralisirten Elektricität sein, so wären die nach Poisson's Vorgang zu bildenden Gleichungen, welche die Abhängigkeit der genannten Grössen voneinander ausdrücken:

$$\lambda = -\vartheta \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \mu = -\vartheta \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad \nu = -\vartheta \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z}. \tag{1}$$

Die Raumdichtigkeit der freien Elektricität wird sein:

$$\mathfrak{e} = -\frac{1}{4\pi} \Delta\varphi = \varepsilon - \frac{\partial \lambda}{\partial x} - \frac{\partial \mu}{\partial y} - \frac{\partial \nu}{\partial z}, \tag{1a}$$

und die Flächendichtigkeit, wenn N_1 und N_2 die auf der Fläche nach beiden Seiten hin errichteten Normalen sind, und N_1 mit den positiven Coordinatenaxen die Winkel a_1, b_1, c_1 macht:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= -\frac{1}{4\pi}\left[\frac{\partial \varphi}{\partial N_1} + \frac{\partial \varphi}{\partial N_2}\right] \\ &= e - (\lambda_1 - \lambda_2)\cdot\cos a_1 - (\mu_1 - \mu_2)\cdot\cos b_1 - (\nu_1 - \nu_2)\cdot\cos c_1. \end{aligned}\right\} \tag{1b}$$

Die ponderomotorischen Kräfte, welche wirksam werden, wenn einer der elektrisirten Körper, den wir mit A bezeichnen wollen, bewegt wird, sind nach Poisson's Annahme gleich den Fernkräften, welche die gesammte vorhandene freie Elektricität der übrigen Körper auf die jedes einzelnen ausübt. Das virtuelle Moment dieser Kräfte bei wirklich eintretenden Verschiebungen oder die Arbeit, welche die genannten Kräfte bei solcher Verschiebung verrichten, wird infolge dessen gegeben durch die Aenderung, die durch die Verschiebung im Werthe des Potentials P aller freier Elektricität gegeneinander eintritt, während diese selbst in jedem Punkte des bewegten Körpers als unverändert betrachtet wird. Dieses Potential ist:

$$P = \tfrac{1}{2}\iiint \varphi \cdot \mathfrak{e} \cdot dx \cdot dy \cdot dz + \tfrac{1}{2}\int \varphi \cdot \mathfrak{E} \cdot d\omega, \tag{1c}$$

und seine Aenderung bei eintretender Bewegung wird sein:

$$\left.\begin{aligned}\delta P &= \tfrac{1}{2}\iiint \mathfrak{e}.\delta\varphi.dx.dz + \tfrac{1}{2}\int \mathfrak{E}.\delta\varphi.d\omega,\\ &= -\frac{1}{8\pi}\iiint \Delta\varphi.\delta\varphi.dx.dy.dz - \frac{1}{8\pi}\int\left(\frac{\partial\varphi}{\partial N_1}+\frac{\partial\varphi}{\partial N_2}\right)\delta\varphi.d\omega.\end{aligned}\right\}\ (1\,\mathrm{d})$$

Hierin bedeutet $\delta\varphi$ die Aenderung, welche in dem betreffenden Punkte des bewegten Körpers sowohl durch seine eigene
383 Bewegung wie durch die aller anderen Punkte eintritt, in deren jedem die freie Elektricität als unveränderlich betrachtet wird. Würde unter $\delta\varphi$ nur die durch die eigene Bewegung des betreffenden Punktes erzeugte Aenderung verstanden, so wäre der Factor $\frac{1}{2}$ wegzulassen.

Poisson's Theorie hat, wie schon bemerkt, als Grundlage nur die Erfahrungen, welche bei der Bewegung starrer magnetisirter Körper im Luftraume gemacht waren. Um nun auch in allgemeineren Fällen die Grösse der bei der Bewegung elektrisirter Körper aufzuwendenden Arbeit berechnen zu können, habe ich den Integralen, welche den Werth der Energie ausdrücken, eine besondere Form gegeben. Im allgemeinen kommt darin eine ganze Reihe verschiedener Grössen vor, Potentialfunctionen, Momente, Dichtigkeiten, die durch die Gleichgewichtsbedingungen voneinander abhängig sind, und man kann mittels der letzteren Bedingungen bald die eine, bald die andere der genannten Grössen aus dem Werthe der Energie eliminiren oder auch in ihn einführen. Unter allen diesen Formen giebt es nun eine, welche ich die Normalform nennen möchte, bei der die Variation ersten Grades des betreffenden Integrals, welche einer willkürlichen Variation der abhängigen und bei Herstellung des Gleichgewichts sich verändernden Grössen entspricht, gleich Null wird. Bei der Anwendung einer solchen Form hat man den Vortheil, dass bei Berechnung der Aenderung des Arbeitswerthes infolge irgend einer anderen Einwirkung die dabei eintretenden Aenderungen jener erstgenannten Grössen ausser Betracht gelassen werden können, eben weil die durch ihre Aenderung bewirkte Arbeit gleich Null ist.

In unserem Falle bilden wir das über den unendlichen Raum zu erstreckende Integral:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{W} = \iiint\Big\{&\varphi.\varepsilon + \lambda.\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \mu.\frac{\partial\varphi}{\partial y} + \nu.\frac{\partial\varphi}{\partial z} + \frac{1}{2\vartheta}(\lambda^2+\mu^2+\nu^2)\Big\}\\ &-\frac{1}{8\pi}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right]\Big\}\,dx.dy.dz + \int\varphi.e.d\omega,\end{aligned}\right\}\ (2)$$

mit den Bedingungen, dass $\delta\mathfrak{W}=0$, im Falle λ, μ, ν oder φ variirt werden. Ich will das hier und in der Folge so schreiben:

$$\delta_\lambda\mathfrak{W} = \delta_\mu\mathfrak{W} = \delta_\nu\mathfrak{W} = \delta_\varphi\mathfrak{W} = 0. \qquad (2\,\mathrm{a})$$ 390

Führen wir diese Variationen aus, so erhalten wir in der That die oben unter (1), (1a) und (1b) aufgeführten Bedingungsgleichungen.

Um zu berechnen, welche Aenderung im Werthe von $\mathfrak{W}$ bei Lagenänderungen eines oder mehrerer der elektrisirten starren Körper eintritt, wollen wir zunächst annehmen, dass dabei nicht bloss die Grössen ε und e, sondern auch λ, μ, ν in jedem materiellen Punkte und Volumenelement der betreffenden Körper ihre Werthe unverändert behalten, dann würde auch überall der Werth der durch die Gleichungen (1a) und (1b) bestimmten freien Elektricität, beziehlich der Grössen $\Delta\varphi$ und $(\partial\varphi/\partial N_1 + \partial\varphi/\partial N_2)$ in jedem materiellen Punkte unverändert bleiben, φ aber sich ändern wegen der geänderten räumlichen Verhältnisse. Um die entsprechende Variation von $\mathfrak{W}$ zu finden, würden wir den Betrag der zu integrirenden Grössen für jedes Volumenelement der betreffenden Körper vor und nach der Verschiebung zu vergleichen haben, nachdem wir den Theil:

$$\begin{aligned}&\iiint\frac{1}{8\pi}\left\{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right\}dx.dy.dz\\ &= -\int\frac{1}{8\pi}\varphi.\frac{\partial\varphi}{\partial N}\,d\omega - \int\frac{1}{8\pi}\varphi.\Delta\varphi.dx.dy.dz\end{aligned}$$

aus der ersten in die zweite Form umgeschrieben haben. Dann sind die Integrale nur über das Innere der elektrisirten Körper zu erstrecken, da ε, λ, μ, ν, $\Delta\varphi$ in dem zwischen diesen liegenden Raum in Poisson's Theorie gleich Null gesetzt werden, und es wird:

$$\delta\mathfrak{W} = \iiint \delta\varphi \cdot \left\{ \varepsilon - \frac{\partial\lambda}{\partial x} - \frac{\partial\mu}{\partial y} - \frac{\partial\nu}{\partial z} + \frac{1}{8\pi}\Delta\varphi \right\} dx.dy.dz$$
$$+ \int \delta\varphi \cdot \left\{ e - \lambda.\cos a - \mu.\cos b - \nu.\cos c + \frac{1}{8\pi}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N} \right\} d\omega.$$

Unter Anwendung der Gleichungen (1a) und (1b) führt dies auf die in (1d) gefundene Form:

$$\delta\mathfrak{W} = -\iiint \frac{1}{8\pi}\cdot\delta\varphi.\Delta\varphi.dx.dy.dz - \int \frac{\delta\varphi}{8\pi}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N}\cdot d\omega = \delta P.$$

Das heisst die Zunahme des $\mathfrak{W}$ bei der vorausgesetzten Aenderung ist gleich der Zunahme, welche das Potential sämmt-
391 licher vorhandenen freien Elektricität durch dieselbe Lagenänderung erfahren würde, wenn diese an den ponderablen Theilen festhaftete. Wegen der besonderen Eigenschaften der Function $\mathfrak{W}$ ändert sich dieser Werth nicht mehr, wenn man nachträglich in der zweiten Lage die dem neuen Gleichgewichte entsprechende Grösse der Momente λ, μ, ν eintreten lässt. Also auch, wenn man für $\mathfrak{W}$ die den Gleichgewichtsbedingungen (2a) entsprechenden Werthe der abhängenden Veränderlichen λ, μ, ν, φ als fortdauernd gültig voraussetzt, wird bei Lagenänderungen der einzelnen starren Körper sein:

$$\mathfrak{W} - P = \text{Const.},$$

wobei P die Arbeit bedeutet, welche zur Ueberwindung der ponderomotorischen Kräfte der Elektricität bei Lagenänderungen der betreffenden starren Körper aufzuwenden ist. Es geht hieraus also auch hervor, dass diese Arbeit trotz der Veränderlichkeit der elektrischen Vertheilung nur abhängt von der Anfangs- und Endlage der betreffenden Körper, nicht von dem Wege, auf dem man sie aus der einen in die andere Lage geführt hat.

Uebrigens ist noch zu beachten, dass auch für Aenderungen in der Vertheilung der eingeleiteten Elektricität ε und e die Aenderung von $\mathfrak{W}$:

$$\delta\mathfrak{W} = \iiint \varphi.\delta\varepsilon.dx.dy.dz + \int \varphi.\delta e.d\omega$$

wiederum gleich ist der Arbeit, welche man hätte aufwenden müssen, um in leitenden Drähten durch passend angebrachte

elektromotorische Kräfte die bewegten Quanta $\delta\varepsilon$ und δe zwischen Orten von verschiedenen Potentialwerthen φ fortzuleiten.

Setzen wir die aus den Gleichungen (1), (1a) und (1b) sich ergebenden Werthe von λ, μ, ν, e, ε in die Gleichung (2), so erhalten wir die für den Fall des hergestellten Gleichgewichts geltenden Formen des Werthes von $\mathfrak{W}$:

$$\mathfrak{W}_b = \tfrac{1}{2}\iiint \varphi.\varepsilon.dx.dy.dz + \tfrac{1}{2}\int \varphi.e.d\omega. \qquad (2b)$$

$$\mathfrak{W}_c = \iiint \frac{1+4\pi\vartheta}{8\pi}\left\{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right\} dx.dy.dz. \qquad (2c)$$

Die Combination: 392

$$\mathfrak{W} = 2\mathfrak{W}_b - \mathfrak{W}_c \quad \text{mit der Bedingung:} \quad \delta_e\mathfrak{W} = 0 \qquad (2d)$$

ist wieder eine Normalform, aus der λ, μ, ν ausgeschieden sind.

Aus der Form (2b) folgt, dass $\mathfrak{W} = 0$ wird, wenn die Körperelemente, welche angesammelte Elektricität enthalten, voneinander und von den übrigen in unendliche Entfernung gebracht sind.

Die Grösse $\mathfrak{W}$ ist also das Maass der Arbeit, welche verwendet werden muss, um die entsprechende Anordnung der elektrisirten Körper herzustellen, wenn die Quanta freier Elektricität sich zuerst unter dem Potentialwerthe Null befunden haben. Dies ist anwendbar auf jede Art von Elektrisirung, welche durch beliebige Vertheilung zugeleiteter elektrischer Quanta im Innern oder an der Oberfläche der betreffenden Körper entstehen kann.

Im Falle unter den elektrisirten Körpern auch Leiter sind, wird innerhalb jedes Leiters auch ε, beziehlich e variabel, aber so, dass die in der ganzen Ausdehnung des Leiters enthaltene gesammte Quantität der Elektricität unverändert bleibt, d. h. es ist innerhalb des Leiters zu setzen:

$$\delta_\varepsilon\mathfrak{W} + C\iiint \delta\varepsilon.dx.dy.dz + C\int \delta e.d\omega = 0.$$

Die aus der Variation hierbei folgenden Bedingungen sind:

$$0 = \delta\varepsilon\{\varphi + C\}, \qquad 0 = \delta e\{\overline{\varphi} + C\},$$

die für die Ausdehnung jedes zusammenhängenden Leiters gelten. Für getrennte Leiter sind verschiedene voneinander unabhängige Constanten C anzuwenden.

Uebrigens kommt man genau zu demselben Resultate, wenn man die Quantität von Elektricität, die der Leiter enthalten soll, in ihm als festliegende Masse ε annimmt und dann $\vartheta = \infty$ setzt. Um den Werth von $\mathfrak{W}$ in (2c) zum Minimum zu machen, wird unter diesen Umständen, so weit $\vartheta = \infty$ ist, sein müssen:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 = 0, \quad \text{d. h. } \varphi = C,$$

393 und das Quantum der im Leiter enthaltenen Elektricität wird durch die eintretende diëlektrische Polarisation desselben nicht geändert. Wenn wir diese Form der Behandlung des Problems wählen, wird also der Fall der Leiter als Grenzfall in die bisherigen Rechnungsformen mit eingeschlossen.

Bei der Anwendung auf magnetische Vertheilung kann im Ganzen genau ebenso verfahren werden, nur würden die Quanta ε und e als festliegend in den Gegenden der Pole unveränderlicher Magnete angesehen werden müssen, und das Gesammtquantum derselben in jedem Magnet gleich Null zu setzen sein. Die aufgestellten Gleichungen würden den Fall mit umfassen, dass neben dem unveränderlichen Magnetismus, der den Quantis ε und e entspricht, in der Masse des Magneten sich durch Induction temporärer Magnetismus entwickelt.

Die Function $\mathfrak{W}$, berechnet für Gleichgewichtszustand in den polarisirten Körpern, kann auch auf die Form gebracht werden:

$$\mathfrak{W} = \iiint \frac{1 + 4\pi\vartheta}{8\pi\vartheta^2} \cdot [\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2] \,.\, dx \,.\, dy \,.\, dz, \qquad (2e)$$

oder:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{W} = {} & \iiint \left\{ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 \right\} dx \,.\, dy \,.\, dz \\ & + \iiint \frac{1}{2\vartheta} (\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2) \,.\, dx \,.\, dy \,.\, dz. \end{aligned}\right\} \qquad (2f)$$

In der letzteren Form ist das erste Integral die Arbeit der freien Elektricität, nach ihrer Wirkung im Luftraume berechnet

das zweite der Betrag, den die Polarisirung der diëlektrischen Substanzen hinzufügt. Die Form (2e) entspricht der Theorie von Faraday, wonach auch im Luftraume Polarisation stattfindet. Soll sie auf den Luftraum mit der Annahme $\vartheta = \lambda = \mu = \nu = 0$ angewendet werden, so ist hier für λ/ϑ u. s. w. die elektrische Kraft $(-\partial\varphi/\partial x)$ zu setzen, um der Form (§) zu entgehen, wie dies in (2f) geschehen ist.

Wenn wir annehmen, die durch die Gleichungen (1), (1a) und (1b) bestimmte Polarisation könnte unveränderlich gemacht werden, wie dies bei magnetischen Substanzen durch die Coërcitivkraft wirklich in gewissem Grade 394 geschieht, und es würden dann noch neue elektrische Quanta von der Dichtigkeit ε_1 und e_1 hinzugebracht, die, für sich genommen, die Potentialfunction ψ hervorbrächten, so würde deren Ansammlung zunächst gegen ihre eigenen Kräfte die Arbeit:

$$\frac{1}{8\pi} \iiint \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2 \right\} dx \,.\, dy \,.\, dz$$

erfordern. Weiter wäre die Abstossung der früher vorhandenen elektrischen Quanta und Momente zu überwinden, deren Potentialfunction φ ist. Dies giebt:

$$\iiint \varphi \,.\, \varepsilon_1 \,.\, dx \,.\, dy \,.\, dz + \int \varphi \,.\, e_1 \,.\, d\omega$$
$$= \iiint \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) dx \,.\, dy \,.\, dz.$$

Wenn wir diese beiden Arbeitsbeträge unter der Bezeichnung $\mathfrak{V}$ zusammenfassen, so ergiebt sich die Gesammtarbeit mit Hinzufügung des Werthes von $\mathfrak{W}$ aus (2f):

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{V} + \mathfrak{W} = {} & \frac{1}{8\pi} \cdot \iiint \left\{ \left(\frac{\partial(\varphi+\psi)}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial(\varphi+\psi)}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial(\varphi+\psi)}{\partial z}\right)^2 dx \,.\, dy \,.\, dz \right. \\ & \left. + \iiint \frac{1}{2\vartheta} \{\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2\} \, dx \,.\, dy \,.\, dz, \right. \end{aligned}\right\} \qquad (2g)$$

eine der Form (2f) vollkommen analoge Form. Daraus geht hervor, dass diese ihre Bedeutung auch dann behält, wenn die Momente λ, μ, ν zwar eine solche Anordnung haben, als wären sie durch die vertheilende Wirkung von eingeleiteter

Elektricität hervorgebracht, aber nicht der zur Zeit bestehenden elektrischen Vertheilung entsprechen.

Man findet diese Form z. B. in der Gleichung für die Constanz der Energie (20k) meiner ersten Abhandlung über Theorie der Elektrodynamik[1]) für die elektrostatische Arbeit wieder, obgleich dort noch inducirte elektromotorische Kräfte mitwirken. Für die magnetischen Kräfte findet sich ebenda die einer Gleichgewichtslage entsprechende Form (2e). Diese Gleichgewichtslage ist aber dort unter dem Einflusse elektrischer Ströme zu Stande gekommen. Letztere wirken nach Ampère's Darstellung festen Magneten analog, aber sie machen die Potentialfunktion φ mehrdeutig. Eindeutig wird
395 diese nur, wenn wir den Raum, der um die Stromleiter herum mehrfach zusammenhängend ist, durch passend gelegte Schnittflächen einfach zusammenhängend machen. An jeder solchen Schnittfläche muss die Potentialfunction φ einen Sprung machen, sodass:

$$\varphi_1 - \varphi_0 = -4\pi J,$$

wo J die Stromintensität bedeutet. Die Schnittflächen dürfen nicht die unveränderlichen Magnete schneiden, die in den bisher angewendeten Gleichungen nur durch die magnetischen Quanta ihrer Pole e und ε repräsentirt sind, da es nicht gleichgültig ist, ob der die Pole verbindende Magnetstab auf der einen oder anderen Seite des Stromleiters vorbeigeht. Es dürfen also auch bei Verschiebungen der verschiedenen Körper die Quanta ε und e nie durch die genannten Schnittflächen hindurchgehen.

Wenn dies festgehalten wird, so ist zunächst ersichtlich, dass der Werth von $\mathfrak{W}$, wie er in Gleichung (2) gegeben ist, nicht von der Lage der genannten Schnittflächen abhängig ist. Denn wenn wir sie verschieben, ändert sich nur der Werth von φ, nicht aber der seiner Differentialquotienten, in denjenigen Stellen des Raumes, durch welche die Fläche passirt ist. Da nun φ nur mit ε oder e multiplicirt in Gleichung (2) vorkommt, und die Pole der Magnete nicht durch die Fläche

1) Helmholtz, Borchardt's Journal für reine und angew. Mathematik. Bd. 72. S. 125. 1870. (Oben S. 624).

gehen sollen, so ändert sich nichts im Werthe von $\mathfrak{W}$ durch eine Verschiebung der Schnittfläche innerhalb des Bereiches der nur temporär magnetisirten Körper, und die Function $\mathfrak{W}$ wird also auch in diesem Falle die ponderomotorische Arbeit auszudrücken geeignet sein, welche bei constant erhaltener Stromintensität aufgewendet werden muss, um die verschiedenen magnetisirten oder magnetisirbaren Körper in der Nähe des Stromleiters zu bewegen. Nur ist dabei die in den obigen Ausdruck von $\mathfrak{W}$ nicht mit aufgenommene Bedingung festzuhalten, dass φ beim Umlauf um den Stromleiter, wenn dessen Stromintensität J ist, um die Grösse $4\pi J$ zunehme.

Zu bemerken ist, dass der Werth von $\mathfrak{W}$ in (2e), der hier nur durch Betrachtung der zur Herstellung der Magnetisirung aufgewendeten Arbeit gewonnen ist, sich in meiner ersten Abhandlung über Elektrodynamik in der 396
schon citirten Gleichung (20k) als vollständiger Werth der elektrokinetischen Energie galvanischer Ströme gefunden hat. Die dortigen Werthe von λ, μ, ν beziehen sich aber nur auf die durch die Ströme selbst hervorgerufene Magnetisirung, da sie nur den mit den Strömen verschwindenden Theil derselben berücksichtigen. Die Herleitung des Werthes beruht dort auf ganz anderen Principien, nämlich auf Berechnung der Wärmeentwickelung durch die Inductionsströme; sie kann für ungeschlossene Ströme problematisch erscheinen, für geschlossene aber hat sie sichere Grundlagen. Wenn im Luftraum $\vartheta = 0$ genommen wird, muss ebenda λ/ϑ durch den Werth der magnetischen Kraft ersetzt werden.

§ 2. Die auf das Innere diëlektrisch polarisirter Körper wirkenden Kräfte.

Um eine Anzahl elektrischer und entweder leitender oder diëlektrisch polarisirbarer Körper aus unendlicher Ferne in eine durch den Index 0 zu bezeichnende Lage zu bringen, brauchen wir die vom Wege unabhängige Arbeit $\mathfrak{W}_0$; um sie in irgend eine andere, durch den Index 1 bezeichnete Lage zu bringen, dagegen die Arbeit W_1; folglich, um sie aus der Lage 0 im elektrisirten Zustande in die Lage 1 zu bringen, die Arbeit $\mathfrak{W}_1 - \mathfrak{W}_0$. Diese Verschiedenheit beider

Lagen kann auch verschiedene Formen der diëlektrischen Körper umfassen, da diese fern von den elektrisirten Körpern, ehe man sie in die Lage 1 überführt, beliebige Formänderungen erleiden können, ohne dass Arbeit gegen elektrische Kräfte zu leisten wäre. Elektrisirte Körper müsste man vorher in kleine Theile zerlegt denken, oder durch Leitung geladen. Beides giebt schliesslich, wie oben gezeigt wurde, denselben Betrag an Arbeit.

Als die zu variirende Normalform von $\mathfrak{W}$ können wir hier die einfachere in (2d) gegebene benutzen, welche nur die Grössen ε, e und φ enthält, nämlich:

$$\mathfrak{W} = \iiint \left\{ \varphi . \varepsilon - \frac{1+4\pi\vartheta}{8\pi} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 \right] \right\} dx . dy . dz. \quad (2\,\mathrm{d})$$

97 Wenn sich die diëlektrischen Massen bewegen, so ändert sich an den einzelnen Stellen des Raumes durch die Bewegung zunächst der Werth von ϑ. Bezeichnen wir beziehlich mit ξ, η, ζ die Verschiebungen, welche der Punkt x, y, z in Richtung dieser Coordinaten erleidet, und betrachten wir vorläufig ξ, η, ζ und ϑ als continuirliche Functionen der Coordinaten mit dem Vorbehalt, Fälle von sprungweiser Aenderung dieser Grössen an einzelnen Flächen nach gefundener Lösung als Grenzen einer immer jäher werdenden continuirlichen Aenderung zu betrachten: so würde nach der Verschiebung die durch dieselbe eingetretene Aenderung des Werthes von ϑ im Raumpunkte x, y, z, wenn wir mit σ die Dichtigkeit der Substanz bezeichnen, sein:

$$\delta\vartheta = -\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\cdot\xi - \frac{\partial\vartheta}{\partial y}\cdot\eta - \frac{\partial\vartheta}{\partial z}\cdot\zeta + \frac{\partial\vartheta}{\partial \log\sigma} d.\log\sigma.$$

Es ist aber nach bekannten Sätzen:

$$d\log\sigma = -\frac{\partial\xi}{\partial x} - \frac{\partial\eta}{\partial y} - \frac{\partial\zeta}{\partial z}.$$

Bezeichnen wir die von der Art der Substanz abhängige Constante:

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial\log\sigma} = \theta,$$

so wird also:

$$\delta\vartheta = -\xi\cdot\frac{\partial\vartheta}{\partial x} - \eta\cdot\frac{\partial\vartheta}{\partial y} - \zeta\cdot\frac{\partial\vartheta}{\partial z} - \theta\left[\frac{\partial\xi}{\partial x} + \frac{\partial\eta}{\partial y} + \frac{\partial\zeta}{\partial z}\right]. \quad (3)$$

Ebenso wird sein, wenn sich ε mit den Körpern bewegt:

$$\left.\begin{aligned} \delta\varepsilon &= -\xi\cdot\frac{\partial\varepsilon}{\partial x} - \eta\cdot\frac{\partial\varepsilon}{\partial y} - \zeta\cdot\frac{\partial\varepsilon}{\partial z} - \varepsilon\left[\frac{\partial\xi}{\partial x} + \frac{\partial\eta}{\partial y} + \frac{\partial\zeta}{\partial z}\right], \\ \text{oder:}\quad -\delta\varepsilon &= \frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon\xi) + \frac{\partial}{\partial y}(\varepsilon\eta) + \frac{\partial}{\partial z}(\varepsilon\zeta). \end{aligned}\right\} \quad (3\,\mathrm{a})$$

Wenn wir nun die Variation von $\mathfrak{W}$ zunächst so vollziehen, dass an jeder Stelle des Raumes die Werthe von φ ungeändert bleiben, so sind im Werthe von $\mathfrak{W}$ nur ϑ und ε in dem angegebenen Betrage zu variiren. Variiren wir nachher die Werthe von φ so, dass diese in die von dem neuen Gleichgewichtszustande verlangten Werthe übergehen, so ändert dies unter den gemachten Voraussetzungen nicht mehr den Betrag der gesammten Variation, da:

$$\delta_\varphi \mathfrak{W} = 0.$$

Der Energievorrath also wächst auch bei erhaltenem 398
Gleichgewichtszustande um den durch Variirung von ϑ und ε erhaltenen Betrag von $\delta\mathfrak{W}$, während gleichzeitig die durch die Magnetisirung hervorgebrachten ponderomotorischen Kräfte X, Y, Z ihre Arbeit leisten. Das Princip von der Constanz der Energie verlangt:

$$\delta\mathfrak{W} + \iiint [X.\xi + Y.\eta + Z.\zeta]\, dx . dy . dz = 0. \quad (3\,\mathrm{b})$$

Berechnen wir $\delta\mathfrak{W}$ aus (2d), so kann die Gleichung (3b) nicht erfüllt sein, wenn nicht zusammengefasst unter ein Integralzeichen die mit ξ, η, ζ multiplicirten Factoren einzeln gleich Null sind. Also die erste dieser Gleichungen ist:

$$\left.\begin{aligned} 0 = X + \varepsilon\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \tfrac{1}{2}\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right] \\ -\tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left\{\theta\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right]\right. . \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Die analogen Ausdrücke für Y und Z sind leicht zu bilden. Der hier gefundene Werth dieser Componenten umfasst nun alle die elektrischen Einflüsse zusammengenommen, welche auf

die Volumeneinheit der Substanz am Orte x, y, z einwirken. Diese können zum Theil directe Wirkungen entfernter Theile, zum Theil Wirkungen aus nächster Nähe sein. Wie man die Theilung zwischen beiden ausführt, ist einigermaassen willkürlich. Die Molecularkräfte müssen den Bedingungen unterworfen sein, welche das Princip von der Gleichheit der Action und Reaction stellt, und die aus der Theorie der elastischen Körper bekannt sind. Bezeichnen wir nämlich mit A Kräfte, die in Richtung der x, mit B solche, die in Richtung der y, mit C solche, die in Richtung der z fallen; mit dem Index x solche, die auf die Einheit einer der yz Ebene parallelen Fläche von Seite der positiven x wirken u. s. w., so muss sein:

$$A_y = B_x, \qquad B_z = C_y, \qquad C_x = A_z. \tag{4a}$$

Die auf die Flächeneinheit einer Ebene, deren Normale die Winkel a, b, c mit den positiven Coordinatenaxen macht, auf Seite dieser Normale wirkenden Kräfte, müssen eben deshalb sein:

399
$$\begin{aligned} A_n &= A_x \cdot \cos a + A_y \cdot \cos b + A_z \cdot \cos c, \\ B_n &= B_x \cdot \cos a + B_y \cdot \cos b + B_z \cdot \cos c, \\ C_n &= C_x \cdot \cos a + C_y \cdot \cos b + C_z \cdot \cos c. \end{aligned}$$

Die auf die Volumeneinheit des inneren Raumes wirkenden Kräfte ergeben sich dann in der Form:

$$\left.\begin{aligned} X &= \frac{\partial}{\partial x} \cdot A_x + \frac{\partial}{\partial y} \cdot A_y + \frac{\partial}{\partial z} \cdot A_z \\ Y &= \frac{\partial}{\partial x} \cdot B_x + \frac{\partial}{\partial y} \cdot B_y + \frac{\partial}{\partial z} \cdot B_z \\ Z &= \frac{\partial}{\partial x} \cdot C_x + \frac{\partial}{\partial y} \cdot C_y + \frac{\partial}{\partial z} \cdot C_z. \end{aligned}\right\} \tag{4b}$$

Die Frage der Rückführung auf Molecularkräfte gestaltet sich also dahin, ob es möglich ist, die gefundenen Werthe von X, Y, Z in die Form (4b) mit Einhaltung der Bedingungen (4a) zu bringen, wobei die Grössen A, B, C nur von dem örtlichen Zustande der diëlektrischen Polarisation abhängen dürfen.

Nun kann man in der That die in (4) gegebenen Kräfte gänzlich auflösen in Molecularkräfte von der Form (4b).

Um diese Reduction auszuführen, dient folgende Umformung: Gleichungen (1) und (1a) ergeben:

$$\left.\begin{aligned} -4\pi\varepsilon = \frac{\partial}{\partial x}\left[(1+4\pi\vartheta)\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[(1+4\pi\vartheta)\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right] \\ + \frac{\partial}{\partial z}\left[(1+4\pi\vartheta)\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right], \end{aligned}\right\} \tag{4c}$$

daraus folgt, dass:

$$\left.\begin{aligned} 4\pi\varepsilon\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[(1+4\pi\vartheta)\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2\right] \\ -\frac{\partial}{\partial y}\left[(1+4\pi\vartheta)\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right] - \frac{\partial}{\partial z}\left[(1+4\pi\vartheta)\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right] \\ + \tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left\{(1+4\pi\vartheta)\cdot\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right]\right\} \\ - 2\pi\cdot\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\cdot\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right]. \end{aligned}\right\} \tag{4d}$$

Drückt man die Differentialquotienten von φ mittels der Gleichungen (1) durch λ, μ, ν aus, so lassen sich die Kräfte 400 X, Y, Z in die Form (4b) bringen, wenn man setzt:

$$\left.\begin{aligned} A_x &= \frac{1+4\pi\vartheta}{8\pi\vartheta^2}\left[\lambda^2-\mu^2-\nu^2\right] + \frac{\theta}{2\vartheta^2}\left[\lambda^2+\mu^2+\nu^2\right] \\ B_y &= \frac{1+4\pi\vartheta}{8\pi\vartheta^2}\left[-\lambda^2+\mu^2-\nu^2\right] + \frac{\theta}{2\vartheta^2}\left[\lambda^2+\mu^2+\nu^2\right] \\ C_z &= \frac{1+4\pi\vartheta}{8\pi\vartheta^2}\left[-\lambda^2-\mu^2+\nu^2\right] + \frac{\theta}{2\vartheta^2}\left[\lambda^2+\mu^2+\nu^2\right] \\ A_y = B_x &= \frac{1+4\pi\vartheta}{4\pi\vartheta^2}\cdot\lambda\mu \qquad B_z = C_y = \frac{1+4\pi\vartheta}{4\pi\vartheta^2}\cdot\mu\nu \\ C_x &= A_z = \frac{1+4\pi\vartheta}{4\pi\vartheta^2}\cdot\nu\lambda, \end{aligned}\right\} \tag{4e}$$

oder auch:

$$A_x = \frac{1+4\pi\vartheta}{8\pi}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right] + \frac{\theta}{2}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right]$$

$$A_y = B_x = \frac{1+4\pi\vartheta}{4\pi}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial y}$$

u. s. w.

Man kann diese Kräfte auch zusammengefasst denken in

1) einen Druck, der überall in Richtung der nach aussen gewendeten Normale jeder Grenzfläche wirkt im Betrage von:

$$\frac{1+4\pi(\vartheta-\theta)}{8\pi\vartheta^2}[\lambda^2+\mu^2+\nu^2],$$

2) einer in Richtung der Kraftlinien wirkenden Spannung im Betrage von:

$$\frac{1+4\pi\vartheta}{4\pi\vartheta^2}\cdot[\lambda^2+\mu^2+\nu^2]\cdot\cos\eta,$$

wobei mit η der spitze Winkel bezeichnet ist, den die Richtung der elektrischen Kraft mit der Normale der Oberfläche macht.

Bezeichnen wir die Resultante der elektrischen Kraft mit R:

$$R^2=\frac{1}{\vartheta^2}(\lambda^2+\mu^2+\nu^2),$$

so ist die hier erwähnte Spannung auch zu setzen gleich:

$$\frac{1+4\pi\vartheta}{4\pi}\cdot R\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N}$$

und fällt in die Richtung der in das Innere eintretenden Kraftlinie.

In der Form, wie die Werthe der Kräfte hier gefunden
401 sind, passen sie auch ohne Schwierigkeit für den Fall, dass an Grenzflächen der Körper der Uebergang in den Werthen der ϑ discontinuirlich wird, oder daselbst zusammengedrängte Flächenschichten von Elektricität liegen, da in den Werthen der A, B, C weder die Grösse ε, noch Differentialquotienten von ϑ nach den Coordinaten vorkommen. Will man jedoch zur Controle der Richtigkeit des Verfahrens die an der Grenze verschiedener Substanzen eintretenden Discontinuitäten im Werthe von ϑ gleich von vornherein als solche berücksichtigen, so ist bei der Ausführung der Rechnung zu beachten, dass die oben gebildete Gleichung:

$$\delta_\varphi\mathfrak{W}=0$$

sich nur auf die Variation ersten Grades bezieht. Dem gesammten Betrage der Veränderung von W entspricht dieser Werth von δW aber nur, wenn die Quadrate und Producte der variirten Grössen gegen die Glieder ersten Grades ver-

nachlässigt werden dürfen. Wenn nun eine Körpergrenze, wo zwei Medien zusammenstossen, deren diëlektrische Constanten ϑ_1 und ϑ_0 sind, und die mit der Flächendichtigkeit e belegt ist, in Richtung der Normale N_0 so weit vorrückt, dass eine Schicht von der Dicke dN, welche bisher die Constante ϑ_0 hatte, den Werth ϑ_1 bekommt, so entsteht zunächst bei unveränderten Werthen von φ dadurch eine Aenderung von $\mathfrak{W}$, welche beträgt:

$$-\int d\omega\,.\,dN\left\{\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{2}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right]-e\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N_0}\right\}.$$

Bezeichnen wir den grössten Differentialquotienten, den φ in Richtung der Fläche hat, mit $\partial\varphi/\partial s$, so lässt sich dies auch schreiben:

$$-\int d\omega\,.\,dN\left\{\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{2}\cdot\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial s}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial N_0}\right)^2\right]-e\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N_0}\right\}.$$

Denn zunächst, ehe die Werthe von φ auf den neuen Gleichgewichtszustand zurückgeführt sind, herrscht in der betreffenden Schicht noch der alte Werth des dortigen $\partial\varphi/\partial N_0$. Wenn nun dieser Uebergang in den Gleichgewichtszustand vor sich geht, tritt in dieser Schicht der Werth des Differentialquotienten $\partial\varphi/\partial N_1$ ein, der der anderen Seite der Fläche entspricht und von jenem wegen der Gleichung:

$$-4\pi e=(1+4\pi\vartheta_0)\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N_0}+(1+\pi\vartheta_1)\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N_1} \qquad (4\text{f})$$ 402

endlich unterschieden ist. Setzen wir nun:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial N_0}\right)^2=\left(\frac{\partial\varphi}{\partial N_1}\right)^2-2\,\frac{\partial\varphi}{\partial N_1}\cdot\frac{\delta\partial\varphi}{\partial N}+\left(\frac{\delta\partial\varphi}{\partial N}\right)^2,$$

wo annähernd:

$$\frac{\delta\partial\varphi}{\partial N}=\frac{\partial\varphi}{\partial N_0}+\frac{\partial\varphi}{\partial N_1},$$

so ist diese Variation des Differentialquotienten in der Schicht von der Dicke dN endlich, und also ihr Quadrat nicht zu vernachlässigen. Die Glieder ersten Grades werden, wenn man von einer Gleichgewichtslage ausgeht, natürlich auch in diesem Falle gleich Null, ob die $\delta\varphi$ verschwindend klein oder end-

lich sind. Wenn wir aber das quadratische Glied der Variation fortnehmen, wird der Werth der Variation von $\mathfrak{W}$, der von dieser Lagenänderung der Fläche herrührt, nunmehr verändert in:

$$-\int d\omega . dN \left\{ \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{2} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial N_0} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s} \right)^2 \right] - \frac{1 + 4\pi\vartheta_1}{8\pi} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial N_0} + \frac{\partial \varphi}{\partial N_1} \right]^2 - e \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N_0} \right\}.$$

Mit Benutzung der Gleichung (4f) für den Werth von e reducirt sich dies auf:

$$\int d\omega . dN \left\{ \frac{1 + 4\pi\vartheta_1}{8\pi} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial N_1} \right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s} \right)^2 \right] - \frac{1 + 4\pi\vartheta_0}{8\pi} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial N_0} \right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s} \right)^2 \right] \right\}.$$

Der von θ unabhängige Theil der nach dem Innern hin normal zur Grenzfläche wirkenden Kraft ergiebt sich hieraus gleich:

$$\frac{1 + 4\pi\vartheta}{8\pi} \left\{ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N} \right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s} \right)^2 \right\}$$

übereinstimmend mit den in (4e) für die Coordinatenebenen gegebenen Werthen. Tangentiale Kräfte ergeben sich ebenfalls, wenn man nachträglich auch noch Verschiebungen der Schicht e in Richtung der Fläche voraussetzt.

In der von Cl. Maxwell gegebenen Darstellung[1]) dieses Kraftsystems fehlt das mit θ multiplicirte Glied. Es ist in unsere von Poisson's Voraussetzungen ausgehende Analyse eingetreten, da wir die Möglichkeit der Dehnung ponderabler
403 Diëlectrica mit in Betracht zogen. Für das zwischen den bewegten Körpern liegende Vacuum aber, beziehlich den Luftraum, ist ϑ nach Poisson's Voraussetzungen, denen wir hier gefolgt sind, überhaupt gleich Null und bleibt gleich Null, wie auch die Form und das Volumen des Vacuums sich verändern möge. Diese Voraussetzungen impliciren also für das Vacuum auch den Werth $\theta = 0$. In der That ergiebt sich bei Untersuchung dieses Punktes, dass nur in Medien, in denen entweder $\theta = 0$, oder die incompressibel sind, die ponderomotorischen Kräfte genau dieselbe Vertheilung zeigen, wie sie es im Vacuum nach Coulomb's Hypothese thun würden.

1) Cl. Maxwell, Electricity and Magnetism. Bd. 1. §§ 104—107. Oxford 1873.

Wenn wir nämlich das Medium als eine homogene Flüssigkeit betrachten, die kein eingeleitetes ε enthält, deren Druck p, deren Dichtigkeit σ sei, während P das Potential der äusseren auf die Masseneinheit der Flüssigkeit wirkenden ponderomotorischen Kräfte (z. B. Schwere) darstellt, so sind die Bedingungen des Gleichgewichts:

$$X = \frac{\partial p}{\partial x} + \sigma \cdot \frac{\partial P}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial p}{\partial y} + \sigma \cdot \frac{\partial P}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial p}{\partial z} + \sigma \cdot \frac{\partial P}{\partial z}.$$

In einer homogenen Flüssigkeit werden ϑ und σ nur vom Drucke p abhängen, und da:

$$\theta = \frac{\partial \vartheta}{\partial . \log \sigma},$$

so können wir die erste jener Gleichungen mit Berücksichtigung von (4) schreiben:

$$\frac{\partial p}{\partial x} + \sigma \cdot \frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{\theta}{2\vartheta^2} (\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2) \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\theta}{\vartheta^2} (\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2) \right\},$$

oder wenn wir statt des Druckes p die Function ψ von σ einführen, für welche:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \sigma} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\partial p}{\partial \sigma},$$

so erhalten wir aus den drei obigen Gleichungen des Gleichgewichts die eine Integralgleichung:

$$\psi + P + C = \frac{\theta}{2\sigma} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right], \qquad (4f)$$

welche anzeigt, dass unter Einwirkung der gefundenen Kräfte auch flüssige Medien im Gleichgewicht sein können; ferner, dass wenn $\theta = 0$, Druckunterschiede innerhalb der Flüssig- 404
keit durch die elektrischen Kräfte überhaupt nicht hervorgebracht werden.

Ist die Flüssigkeit incompressibel, so ist:

$$\psi = \frac{p}{\sigma},$$

und die elektrische Polarisirung bringt dann also neben den sonst schon bestehenden Druckunterschieden den Druck:

$$p_\varepsilon = \frac{\theta}{2} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right]$$

hervor. An der Grenze des Mediums tritt diesem aber der ebenso grosse, von θ abhängige Theil der Oberflächenkraft entgegen, den die Gleichungen (4c) anzeigen. Auf die jenseits der Grenze gelegenen Körper hat der von θ abhängende Druck also unter diesen Bedingungen gar keinen Einfluss. Es ist dies das folgerichtige Ergebniss der Betrachtung, durch welche θ eingeführt wurde. Dies geschah in der Voraussetzung, dass die Substanz durch Dichtigkeitsänderungen Aenderungen ihrer diëlektrischen Constante erleiden könnte. Ist sie incompressibel, so ist diese Möglichkeit wirkungslos.

Nur in einem Medium, in welchem ϑ constant, in welchem also entweder $\theta = 0$ oder σ constant ist, ergiebt die Gleichung (4c) für $\varepsilon = 0$ auch:

$$\Delta\varphi = 0,$$

wie es nach Coulomb's Theorie im leeren Raume stattfinden muss. In einem anders beschaffenen Medium, für welches beide genannte Annahmen nicht zuträfen, würde auch die Differentialgleichung für φ sich ändern.

Auf temporär magnetisirte Substanzen sind die hier vorgetragenen Sätze ebenfalls zu übertragen, aber mit Ausschluss der Formänderungen permanenter Magnete, da wir nicht wissen, ob die Gleichung (3a) auf das Verhalten von solchen anwendbar ist.

In der Form (4c) sind die Fernkräfte ganz verschwunden und ersetzt durch die Reactionen des polarisirten Mediums. Es ist dies die Anschauungsweise von Faraday und Cl. Maxwell, die auch in dem von ponderabler Substanz
405 leeren Raume den Aether als Träger dieser Spannungen betrachten.

Man kann aber auch die zweierlei Ursachen nebeneinander bestehen lassen, wenn man die directen Fernwirkungen nicht aufgeben will. Da nämlich die Dichtigkeit der freien Elektricität im Raume dargestellt werden kann durch:

$$-\frac{1}{4\pi}\Delta\varphi,$$

und wir die identische Gleichung bilden können:

$$0 = \frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\Delta\varphi - \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right] - \frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right] - \frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right] + \tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left\{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right\},$$

so können wir diesen Ausdruck mit 4π dividirt zum Werthe von X addiren, ohne diesen zu verändern. Dann ist:

$$X = \frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\Delta\varphi}{4\pi} + \frac{\partial}{\partial x}(\mathfrak{A}_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\mathfrak{A}_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\mathfrak{A}_z). \qquad (5)$$

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{A}_x &= \frac{1}{2\vartheta}(\lambda^2 - \mu^2 - \nu^2) + \frac{\theta}{2\vartheta^2}(\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2)\\ \mathfrak{A}_y &= \mathfrak{B}_z = \frac{1}{\vartheta}\lambda\mu\end{aligned}\right\} \qquad (5a)$$

u. s. w.

und da $\lambda^2/\vartheta = \vartheta\cdot(\partial\varphi/\partial x)^2$ etc., so fallen im Raume, wo $\vartheta = 0$, die molecularen Spannungen fort. Diese wirken nur in den ponderablen Diëlectricis, und neben ihnen die Fernwirkungen der freien Elektricität, welche in dem ersten Gliede des Werthes von X angezeigt werden. Dass die von der Theorie angezeigten dehnenden Kräfte quer gegen die Kraftlinien bestehen, ist durch die von Hrn. G. Quincke kürzlich veröffentlichten Versuche für eine Reihe von Substanzen erwiesen worden.[1])

Eine Prüfung des Gesetzes der Anziehungen im Inneren einer diëlektrischen Flüssigkeit (Terpentinöl) ist von Hrn. P. Silow schon im Jahre 1875 im hiesigen physikalischen Institute ausgeführt worden.[2])

Schliesslich mache ich noch darauf aufmerksam, dass die 406
in (2d) gegebene einfachere Normalform von $\mathfrak{W}$ unverändert bleibt, wenn wir in ihr alle Coëfficienten $(1 + 4\pi\vartheta)$ sowie θ mit derselben Zahl N^2 multipliciren, dagegen alle Werthe von φ durch N dividiren, ε und e dagegen mit N multipliciren. Da nun aus dem Werthe von $\mathfrak{W}$ sowohl die Gesetze der Vertheilung der Potentialwerthe im Raume, wie die Werthe der ponderomotorischen Kräfte hergeleitet werden, so bleiben diese alle unverändert, wie übrigens auch die oben in (4c)

1) Quincke, Pogg. Ann. 1875. Bd. 156. S. 389.
2) Silow, Wied. Ann. 1880. Bd. 10. S. 161. 374. 513.

aufgestellte Gleichung für ε und die Werthe für die Kräfte [S. 813 hinter (4e)] erkennen lassen. Dadurch reducirt sich aber in den Gleichungen (5) der auf directe Fernwirkung der Elektricität zurückgeführte erste Theil der Kraft auf $1/N^2$, sodass in dem Maasse, wie N^2 grösser wird, die directe Fernwirkung immer mehr gegen den von den diëlektrischen Medien übertragenen Theil verschwindet. Das Quantum der freien Elektricität, gemessen durch Δq, reducirt sich ebenfalls auf $1/N$ seines früheren Werthes. Für grosse Werthe von N verschwindet also freie Elektricität und Fernwirkung, was zu Maxwell's Theorie hinüberführt. Diese Sätze, die ich schon am Schlusse meiner ersten Abhandlung über Elektrodynamik aufgeführt habe, bestätigen sich also hier auch der vollständigeren Analyse der ponderomotorischen Kräfte gegenüber.

Galvanismus.

東京帝國大學

XLII.

Ueber galvanische Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten.

Aus: Poggendorff's Annalen Bd. CL. S. 483—495. — Monatsberichte der Berliner Akademie 1873. S. 587—597.

Ich will mir erlauben, der Akademie Mittheilung zu machen 483
von den Ergebnissen einer Reihe von Versuchen, die ich über die galvanische Polarisation des Platins angestellt habe. Diese Versuche erforderten meist sehr lange Zeit, und ich bitte deshalb um Verzeihung, wenn ich eine Anzahl weiterer Fragen, die sich dabei aufdrängen, vorläufig unbeantwortet lassen muss.

Es ist bekannt, dass, wenn ein Daniell'sches Zinkkupferelement durch eine Wasserzersetzungszelle mit Platinelektroden geschlossen wird, ein Strom entsteht von schnell abnehmender Stärke, der bei der gewöhnlichen Art den Versuch anzustellen, nach kurzer Zeit zwar sehr schwach wird, aber selbst nach sehr
langer Zeit nicht ganz aufhört. Wir wollen diesen Strom den 484
polarisirenden nennen. Wenn wir nachher die Zersetzungszelle von dem Daniell'schen Elemente trennen, und ihre Platinplatten mit dem Voltameter verbinden, so erhalten wir einen anderen Strom, den depolarisirenden, der in der Zersetzungszelle entgegengesetzte Richtung hat, als der polarisirende, und ebenfalls anfangs stark ist, unter den gewöhnlichen Bedingungen der Beobachtung aber meist bald bis zum Unwahrnehmbaren schwindet.

Es ist im Wesentlichen dieser einfache Versuch, auf den sich meine Untersuchungen beziehen. Die zu lösende Frage war: Worauf beruht die, wie es scheint, unbegrenzt lange Fort-

dauer des polarisirenden Stromes? In einer Kette von der angegebenen Zusammensetzung kann nämlich, wenn nicht noch andere Veränderungen darin vorgehen, die nach dem Faraday'schen Gesetze erfolgende elektrolytische Leitung in den Flüssigkeiten nicht zu Stande kommen ohne eine Verletzung des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft. Wenn nämlich keine anderen Aequivalente potenzieller Energie verbraucht werden, müsste in einer solchen Kette das mechanische Aequivalent der in dem Stromkreise erzeugten Wärme gleich sein dem Arbeitsäquivalent der bei der Elektrolyse wirksam gewordenen und verbrauchten chemischen Kräfte. Letzteres ist aber, wenn die Zersetzung nach dem Gesetze der elektrolytischen Aequivalente vor sich geht, negativ[1]), und kann also nicht einer durch den Strom zu erzeugenden positiven Wärmearbeit gleich sein. Wasserzersetzung kann also, wenn das
485 Faraday'sche Gesetz ausschliesslich gültig ist, durch ein Daniell'sches Element auch in der minimalsten Menge nicht dauernd unterhalten werden. In der That wird ein Freiwerden der Gase, welche das Wasser zusammensetzen, bei dem oben beschriebenen Versuche nicht beobachtet, wenn auch der Strom noch so lange fortdauert.

Dabei ist es wohl zu bemerken, dass auch nicht durch Diffusion oder irgend einen der Diffusion ähnlichen Process die bei der Polarisation der Platten gegen diese hingedrängten Molekeln von Wasserstoff und Sauerstoff frei werden und sich etwa wieder unelektrisch von den Platten entfernen könnten. Ein solcher Vorgang würde schliesslich immer wieder als Arbeitsresultat eine Wasserzersetzung ergeben, für welche keine äquivalente treibende Kraft in dem Daniell'schen Elemente gegeben wäre. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, bei der galvanischen Polarisation der Elektroden eine veränderte Anordnung der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome, sei es im Innern, sei es an den Grenzflächen der Flüssigkeit, eintritt, so werden diese Theilchen jedenfalls durch (chemische oder elektrische) Anziehungskräfte an ihrer Stelle festgehalten, bis neue hinreichend starke Kräfte zu Hülfe kommen, um sie frei zu machen. Welche Beziehungen zwischen elektrischen und chemischen Anziehungskräften man auch annehmen möge, so wird, wenn das Gesetz von der Erhaltung der Kraft gilt, eine elektrische Anziehung auf eins der Elemente, deren Potential gross genug ist, um die chemische Verwandtschaft zu überwinden, eben selbst wiederum nur durch eine Kraft von gleichem oder grösserem Arbeitsäquivalent überwunden werden können, um das angezogene Theilchen frei beweglich in der Flüssigkeit zu machen.

Wenn nun die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes in unserem Falle keine sichtbare Wasserzersetzung hervorbringt, so bringt sie doch Polarisation der Elektroden hervor, und diese ist selbst ein Arbeitsäquivalent. Denn die polarisirten Platten sind nachher, von dem polarisirenden galvanischen Elemente getrennt, im Stande selbstständig für eine gewisse Zeit einen elektrischen Strom hervorzubringen, also 486
Wärme im Leitungsdrahte zu entwickeln, beziehlich bei passender Anordnung alle anderen Formen der Arbeit zu leisten, welche galvanische Ströme leisten können. Im Zustande der Polarisation haben wir es offenbar mit einer veränderten Anordnung der ponderablen Atome und der Elektricitäten in der Zersetzungszelle und an ihren Elektroden zu thun, über deren besondere Beschaffenheit wir hier weiter keine specielleren Annahmen zu machen oder Vermuthungen aufzustellen nöthig haben, so lange es sich nur um Berücksichtigung der Arbeitswerthe handelt. Der Zustand der Polarisation ist zu betrachten als ein neuer Gleichgewichtszustand, dem die Zersetzungszelle unter dem Einflusse der Elektrisirung der Elektroden zustrebt, und der, wenn die in den Elektroden angehäufte Elektricität sich entladen kann, wieder in den Zustand elektrisch-neutralen Gleichgewichts zurückstrebt. Da aber zur Herstellung eines

1) Nach Andrews giebt 1 grm Wasserstoff, zu Wasser verbrennend, 33808 Wärmeeinheiten, nach Favre und Silbermann 34462. Für jedes Gramm Wasserstoff werden in dem Daniell'schen Elemente 32,5 grm Zink aufgelöst und dafür die äquivalente Menge Kupfer niedergeschlagen. Diese Menge Zink, wenn sie Kupfer aus der Verbindung mit Schwefelsäure scheidet, erzeugt nach Favre nur 23205 Wärmeeinheiten. Dem entsprechend ist auch eine elektromotorische Kraft von mindestens anderthalb Daniell's nöthig, um die schwächste dauernde Wasserzersetzung zu unterhalten.

veränderten Gleichgewichts in einem begrenzten Systeme von Körpern, wie die Zersetzungszelle ist, immer nur ein endlicher Betrag von Arbeit nöthig ist, so kann die Herstellung der Polarisation immer nur einen Strom von endlicher Dauer geben, oder einen solchen, dessen Intensität sich asymptotisch der Null nähert, und der polarisirende Strom könnte im Ganzen nur eben so viel Elektricität in der einen Richtung strömen machen, als der depolarisirende in der entgegengesetzten Richtung.

Insoweit dies der Fall ist, — und meine Versuche zeigen, dass man in gasfreien Flüssigkeiten und bei gasfreien Elektroden einem solchen Zustande wenigstens sehr nahe kommen kann, — wirkt die Zersetzungszelle wie ein Condensator von sehr grosser Capacität. In der That, wenn man nach der gewöhnlichen Vorstellungsweise negativ geladenen Sauerstoff der einen Elektrode, positiv geladenen Wasserstoff der anderen Elektrode genähert denkt, aber so, dass ein Austausch der Elektricität zwischen der Elektrode und den genannten Bestandtheilen des Wassers nicht möglich ist, so wird sich auf der Elektrode
487 selbst die entsprechende Menge der entgegengesetzten Elektricität anhäufen können, und jede Elektrode würde dann mit der Flüssigkeit einen Condensator von verschwindend kleiner Dicke der isolirenden Schicht, und eben deshalb von ungeheurer Capacität bilden. Diese Analogie ist neuerdings von den Herren Varley[1]) und Maxwell[2]) betont worden.

In der That entsprechen die Erscheinungen, die bei Einschaltung eines polarisirbaren Plattenpaares in einen Stromkreis entstehen, in ihren Hauptzügen denen, welche ein Condensator von sehr grosser Capacität darbieten würde. Der polarisirende Strom ist der Strom, welcher den Condensator ladet, der depolarisirende der, welcher ihn entladet. Man muss sich die Capacität des Condensators nur so gross vorstellen, dass seine Ladung und Entladung wahrnehmbare Zeiträume, Secunden oder Minuten, in Anspruch nimmt. Herr Varley hat ver-

1) Proceed. Roy. Society. Jan. 12. 1881.

2) A Treatise on Electricity and Magnetism. Oxford 1873. Vol. I, pag. 322.

sucht, die Capacität eines solchen Condensators zu messen; indessen wird das Folgende zeigen, dass, wenn nicht ganz besondere Vorsichtsmaassregeln bei den Versuchen gebraucht werden, noch andere Vorgänge eine wesentliche Rolle spielen und das Endergebniss in hohem Grade beeinflussen können.

Die Vorgänge bei wirklichen Versuchen mit polarisirbaren Elektroden unterscheiden sich nun von denen, die an einem gut isolirten Condensator vorgehen, dadurch, dass der ladende Strom viel länger dauert als der entladende, langsamer abnimmt als der letzte und eigentlich nie aufhört. In dieser Beziehung erscheint eine Zelle mit polarisirbaren Platinplatten einem Condensator mit schlecht isolirender Zwischenschicht ähnlich, und selbst die Erscheinungen des elektrischen Rückstandes finden ihr Analogon in der nach jeder Unterbrechung des Stromes neu hervortretenden Verstärkung der Polarisation.

Es läge nahe, bei einer polarisirten Zersetzungszelle den- 488
selben Grund für die Fortdauer des ladenden Stromes anzunehmen, wie für einen schlecht isolirenden Condensator, nämlich die Existenz einer geringen metallischen Leitungsfähigkeit in den elektrolysirbaren Flüssigkeiten; was eine Beschränkung der Gültigkeit von Faraday's Gesetz einschliessen würde. Ehe wir indessen einen solchen Schluss ziehen, ist zu untersuchen, ob nicht noch andere Veränderungen in der Flüssigkeit und in den Elektroden vor sich gehen, welche ähnliche Erfolge haben könnten. Und zwar wäre hier hauptsächlich an die Rolle zu denken, welche die in der Flüssigkeit aufgelösten oder nach Graham's Entdeckung in dem Metall der Elektroden occludirten Gase spielen können.

Es ist bekannt, dass die galvanische Polarisation einer Platinplatte, welche als Wasserstoffelektrode in einer Zersetzungszelle dient, durch directe Berührung mit dem Sauerstoff der Luft, durch Zuleiten lufthaltigen Wassers und durch Berührung von solchen Flüssigkeiten, welche Sauerstoff chemisch gebunden enthalten, ihn aber an den ausscheidenden Wasserstoff abgeben können, vermindert oder aufgehoben wird.

Dasselbe gilt für die Sauerstoffpolarisation einer Platinplatte, wenn sie mit im Wasser gelöstem Wasserstoff oder

anderen chemischen Verbindungen in Berührung ist, welche Sauerstoff aufnehmen können.

Ausserdem wissen wir, dass das Platin nach Graham's Entdeckung, wenn auch in geringerem Maasse als das Palladium, die Fähigkeit hat, Wasserstoff in seine Masse aufzunehmen. Die Aufnahme von Sauerstoff, welche wir beim geschmolzenen Silber kennen, konnte für das Platin auf chemischem Wege allerdings durch Graham nicht direct nachgewiesen werden; doch scheinen die im Folgenden zu beschreibenden Polarisations-Erscheinungen anzuzeigen, dass für den Sauerstoff ganz ähnliche Verhältnisse wie für den Wasserstoff bestehen, und dass nur die Menge des vom Platin zu occludirenden Sauerstoffes viel geringer ist als die des Wasserstoffes.

489 Wenn nun ein elektrischer Strom durch eine Wasserzersetzungszelle geht, deren Flüssigkeit Wasserstoff gelöst enthält, oder deren Platinelektroden ihn occludirt haben, so wird an derjenigen Elektrode, zu welcher der Strom den Sauerstoff hindrängt, dieser wieder zu Wasser werden können, indem eine entsprechende Menge gelösten Wasserstoffes aus der Flüssigkeit, oder occludirten Wasserstoffes aus der Elektrode dazu verbraucht wird. Andererseits wird statt dieses bisher freien (wenigstens nicht mit Sauerstoff chemisch vereinigten) Wasserstoffes eine gleiche Menge elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffes an der anderen Elektrode wiedererscheinen, und entweder in der Flüssigkeit sich lösen, oder wenn Zeit und Raum dazu ist, in die Platinelektrode selbst hineingedrängt werden. Obgleich hierbei also Elektrolyse in der Flüssigkeit stattfindet, so kommen doch schliesslich die beiden Producte der Elektrolyse nicht zum Vorschein; sondern das Endresultat ist, dass freier Wasserstoff an oder in der einen Elektrode verschwindet und an oder in der anderen in vermehrter Menge auftritt. Ich möchte mir erlauben, für diesen Vorgang, der bei den Polarisationsströmen eine hervorragende Rolle spielt, den Namen der elektrolytischen Convection vorzuschlagen. Es ist bei diesem Processe daher auch von der den Strom treibenden elektromotorischen Kraft nicht die Arbeit gegen die chemischen Verwandtschaftskräfte des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu leisten, welche geleistet werden muss, wenn Wasser in diese

seine beiden Elemente endgültig getrennt werden soll, und elektrolytische Convection kann deshalb durch eine schwache elektromotorische Kraft unterhalten werden, welche durchaus nicht im Stande ist, Wasser wirklich zu zersetzen, wie z. B. durch die Kraft von einem Daniell'schen Elemente.

Das Gleiche gilt, wenn die Flüssigkeit sauerstoffhaltig ist, oder die Platinplatten Sauerstoff occludirt enthalten sollten. Dann verschwindet durch die elektrolytische Convection freier Sauerstoff auf der einen Seite, während die gleiche Menge auf 490
der anderen Seite zum Vorschein kommt.

Der auf solche Weise bei dem Vorgange der Convection an der einen Elektrode frei gewordene Wasserstoff oder Sauerstoff ist, so weit er nicht in die Elektrode occludirt wird, offenbar ebenso frei, in der Flüssigkeit zu diffundiren, durch Strömungen derselben fortgeführt zu werden, beziehlich sich als Gas zu entwickeln, wenn die Flüssigkeit gesättigt ist, wie die bei der gewöhnlichen Elektrolyse entwickelten Gase. Indem er in der Flüssigkeit diffundirt, wird er auch wieder zur anderen Elektrode gelangen können, um wieder der elektrolytischen Convection zu verfallen, und auf diese Weise in fortdauerndem Kreislaufe einen gewissen Grad elektrischer Strömung unterhalten können.

Ein Daniell'sches Element kann also in einer Wasserzersetzungszelle mit Platinelektroden nicht bloss dann, wenn die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung ist, einen nie aufhörenden schwachen Strom unterhalten, sondern auch in einem vollkommen abgeschlossenen Gefässe, wenn dessen Elektroden mit Sauerstoff gesättigt sind und seine Flüssigkeit Sauerstoff aufgelöst enthält.

Der Apparat, mit dem ich Versuche in dieser Richtung angestellt habe, war ein mit einer Quecksilber-Luftpumpe verbundenes und hermetisch geschlossenes Voltameter, welches zwei grosse cylindrisch zusammengebogene Platinplatten von annähernd 180 und 300 Quadratcentimeter Fläche enthält, die durch eingeschmolzene Platindrähte nach aussen hin Ableitung hatten. Die Flüssigkeit in diesem Voltameter reichte nach unten bis an das Quecksilber der Pumpe, mit dem sie gehoben und gesenkt wurde, während die über der Flüssigkeit sich an-

sammelnden Gase durch einen besonderen Hahn immer wieder entfernt werden konnten. So war es möglich, über der Flüssigkeit immer wieder ein nur Wasserdämpfe enthaltendes Vacuum herzustellen und die Flüssigkeit allmählig von jeder Spur aufgelösten Gases zu befreien.

491 Sauerstoffsättigung der Platten erreicht man dadurch, dass man mehrere Tage lang an ihnen beiden durch einen schwachen Strom, der durch einen eingeschobenen Platindraht als Wasserstoffelektrode eingeleitet wird, Sauerstoff entwickelt. Ich habe Wochen lang einen nur durch elektrolytische Convection unterhaltenen Strom unter dem Einfluss eines begrenzten Sauerstoffvorrathes in hermetisch abgesperrter Flüssigkeit bestehen sehen. Charakteristisch für den Einfluss der Flüssigkeit ist hierbei, dass jede mechanische Bewegung derselben, namentlich aber auch circulirende Bewegungen, die durch Temperaturänderungen hervorgerufen werden, den Strom erheblich verstärken. Dies fällt in gasfreien Flüssigkeiten so gut wie ganz fort.

Viel wirksamer als Sauerstoff ist in dieser Beziehung Wasserstoff, weil er sich in sehr grosser Menge in den Platten ansammeln kann. Bei reichlicher Sättigung der Platten und der Flüssigkeit mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff verhält sich eine solche Zersetzungszelle gegen schwächere Ströme Stunden lang oder selbst Tage lang wie ein unpolarisirbares Element, ähnlich einer Silberlösung zwischen Silberelektroden. Man kann, trotzdem sie eingeschaltet ist, Widerstandsmessungen in ihrem Kreise mit der vollkommensten Genauigkeit ausführen, und sie zeigt nach Unterbrechung des Batteriestromes kaum eine Spur von Polarisation. Bisher ist es mir besser gelungen, diesen Zustand der Wasserstoff sättigung unter Anwendung von verdünnter Schwefelsäure als elektrolytischer Flüssigkeit hervorzurufen, denn mit destillirtem Wasser.

Die Constanz des Stromes findet aber ihr Ende, wenn durch die Convection des Wasserstoffes der Vorrath desselben in der einen Platte anfängt sparsam zu werden.

Unter diesen Bedingungen kann man auch zuweilen bei Anwendung nur eines, aber gut leitenden Daniell'schen Elementes Entwickelung von Wasserstoff als Gas an der Platte beobachten, zu der er hingeführt wird, also scheinbare Wasserzersetzung. Dass dies vorkommt, ist schon von früheren Beobachtern gesehen worden, aber ohne nähere Feststellung der Bedingungen.

Nur wenig anders verlaufen die Dinge, wenn ohne Ver- 492
änderung des Zustandes der Elektroden die elektrolytische Flüssigkeit gasleer gemacht wird dadurch, dass man sie Wochen lang im Vacuum der Quecksilberpumpe erhält. Stark verdünnte Schwefelsäure gelang es mir so frei von Gas zu machen, dass sie beim Auspumpen sich nicht mehr vom Gefässe loslöste, sondern unter dem negativen Drucke einer Quecksilbersäule von 60 mm noch nicht zerriss. Aber auch bei Anwendung von destillirtem Wasser habe ich es stets dahin bringen können, dass die aus dem Wasser etwa noch entweichenden Spuren von Luft im Laufe von drei bis vier Tagen den Druck in dem Vacuum, dessen Volumen etwa ein Sechstel von dem der Flüssigkeit betrug, und welches nur Wasserdampf enthielt, nicht mehr in wahrnehmbarer Weise steigerten.

Auch noch unter diesen Umständen traten, wenn die Platten mit einem der beiden Gase reichlich beladen waren, Ströme ein, welche mehrere Tage dauern konnten, aber doch schliesslich bis zu nicht mehr wahrnehmbarer Stärke herabsanken. Der hierbei gebrauchte Multiplicator zeigte einen Grad Ablenkung, wenn ihn ein Strom durchfloss, der in 24 Stunden 0,03 ccm Wasserstoff zu entwickeln im Stande war. Ein zweiter Unterschied besteht darin, dass, wie schon bemerkt, die Verstärkung des Stromes durch Bewegung der Flüssigkeit fortfiel.

Dagegen zeigte sich in diesen Fällen der Einfluss der in den Platinplatten occludirten Gase sehr deutlich, wenn ich die Grösse des in ihnen beiden enthaltenen Gasvorraths veränderte. Zu dem Ende führte ich bei anfänglicher Sauerstoffbeladung der Platten an beide leitend verbundene Platten auf elektrolytischem Wege kleine Mengen Wasserstoff. Die zweite Elektrode war das mit ein wenig Zink versetzte Quecksilber, die elektrolytische Flüssigkeit war destillirtes Wasser. Je

öfter ich das that, desto kürzer wurde sowohl der Strom, den ein Daniell'sches Element in dem Voltameter hervorrief, als auch der Depolarisationsstrom nach Ausschaltung des Daniell's.
493 Dieselben Stadien der Stromstärke, die anfangs bei reichlicher Sauerstoffbeladung in 24 Stunden durchlaufen waren, wurden schliesslich bei möglichst gereinigten Platten in 18 Minuten durchlaufen. Führte ich aber, nachdem dieses Stadium eingetreten war, noch weiteren Wasserstoff an die Platten, so stieg wieder die Stromesdauer, weil nun Wasserstoffbeladung der Platten eintrat. Uebrigens glaube ich hierbei noch nicht das Minimum der Gasbeladung der Platten erreicht zu haben, weil auch bei dem Minimum der Stromesdauer, das ich erreichte, ein kleiner Unterschied in der Zeitdauer zu Gunsten des polarisirenden Stromes im Vergleich mit dem depolarisirenden bestehen blieb. Es ist aber eine sehr langwierige Arbeit, dieses Minimum herzustellen, weil die Gase sich im Metall ausserordentlich langsam vorwärts bewegen, wenn sie durch keine äussere elektromotorische Kraft gedrängt werden; die letzten Reste derselben fortzuschaffen ist deshalb äusserst zeitraubend.

Und diese Langsamkeit der Gasbewegung zu zeigen, will ich nur noch Folgendes anführen: Polarisirte Platinplatten, in den gewöhnlichen lufthaltigen Flüssigkeiten stehend, verlieren ihre Polarisation anscheinend in wenigen Stunden oder selbst Minuten, wenn sie miteinander leitend verbunden werden. Auf diesem Umstande beruhte ja z. B. die Brauchbarkeit der von Hrn. du Bois-Reymond früher gebrauchten polarisirbaren Elektroden für thierisch-elektrische Versuche. Dagegen in gasfreier Flüssigkeit schwindet die Polarisation anfangs zwar schnell, später aber sehr langsam. Ich habe in einem solchen Falle den depolarisirenden Strom 16 Tage lang am Multiplicator beobachtet. Aus den elektrolytischen Aequivalenten des vorher zur Polarisirung der Platten gebrauchten Stromes und des nachher noch bestehenden Depolarisationsstromes ergab sich, dass noch Monate vergehen mussten, ehe ein so schwacher Strom, wie der letztgenannte, den Rest der noch vorhandenen Gasbeladungen hätte beseitigen können.

Die Erscheinungen, welche bei der Polarisation denen des Rückstandes in einer Leydener Flasche ähnlich sind, er- 494
klären sich durch die Occlusion der Gase. Wenn Wasserstoff in eine Platinplatte hineingedrängt wird, und man den Strom einige Secunden unterbricht, so hat das Gas während dieser Unterbrechung Zeit, sich weiter in das Innere vorzuschieben und dadurch seine Dichtigkeit in den oberflächlichen Schichten zu vermindern. Schliesst man den Stromkreis wieder, so ist der Widerstand gegen das Eindringen neuen Wasserstoffes dadurch vermindert worden, der Strom wird stärker sein können. Umgekehrt kann der Depolarisationsstrom das bis zur Oberfläche vorgedrungene Gas beseitigen: unterbricht man ihn, so wird der von innen langsam herandrängende Wasserstoff sich an der Oberfläche anhäufen und deren Polarisation verstärken können. Es ist bekannt, dass hinter einer Sauerstoffpolarisation in einer Platinplatte noch gleichzeitig eine ältere Wasserstoffpolarisation bestehen kann, welche letztere zum Vorschein kommt, wenn erstere geschwunden ist, und umgekehrt.

Soweit ich sehe, erklären sich die hierher gehörigen Erscheinungen ohne Schwierigkeit, wenn man für die Fortbewegung der in den Metallen occludirten Gase dieselben Gesetze wie für die Wärmeleitung annimmt.

Endlich ist zu bemerken, dass in diesen Fällen, nachdem der condensatorische Strom verlaufen ist, d. h. die nur an der Oberfläche der Platten gebundenen Elektricitätsmengen entladen sind, weitere Strömung nur noch eintreten kann in dem Maasse, als noch Gasquanta aus dem Innern des Metalls an die Oberfläche dringen. Wenn dies nur noch sehr langsam geschieht, so wird die Stromstärke in dem Kreise so gut wie unabhängig von seinem Widerstande, sodass in meinen Versuchen Einschaltungen von 20 bis 60 Meilen Telegraphendraht zwar für einige Secunden die Nadel des Multiplicators zurückweichen machten, sie dann aber bald wieder auf ihre frühere Ablenkung kommen liessen. Der Widerstand des übrigen Stromkreises betrug dabei etwa nur zwei Meilen desselben Drahtes; das Verhalten der bei wechselndem Widerstande im Kreise 495
eintretenden dauernden Stromstärken war ebenso, als bestände

an der Oberfläche der Platten ein Uebergangswiderstand, gegen den 40 bis 60 Meilen Draht verschwindend klein waren. Dieser ungeheuere scheinbare Uebergangswiderstand bestand aber nur für die gerade vorhandene Stromrichtung; sowie man einen Strom von entgegengesetzter Richtung hervorrief, war nichts von einem solchen Widerstande vorhanden. Dies gilt nicht nur für Platinelektroden, die durch ein Daniell'sches Element nahehin bis zum Maximum polarisirt sind, sondern auch für solche, die sich bis beinahe zum Verschwinden der Polarisation wieder depolarisirt haben und also ihrem natürlichen Zustande möglichst nahe gekommen sind.

XLIII.

Bericht über Versuche des Hrn. Dr. E. Root aus Boston, die Durchdringung des Platins mit elektrolytischen Gasen betreffend.

Aus: Poggendorff's Annalen Bd. CLIX. S. 416—420. — Monatsberichte der Berliner Akademie 1876, 16. März.

Die von mir unter dem 21. Juli 1873 der Akademie vor- 416
gelegten Versuche hatten mich zu der Ansicht geführt, dass bei der galvanischen Polarisation nicht nur oberflächlich haftende, sondern auch tiefer in das Platin eingedrungene Theile der Gase eine Rolle spielen müssten, wovon die Möglichkeit durch die von Graham am Palladium und Platin ausgeführten Versuche schon angezeigt war. Um das Eindringen der Gase in das Platin bei der galvanischen Polarisation wirklich zu erweisen, veranlasste ich Hrn. Dr. Elihu Root im Physikalischen Laboratorium der hiesigen Universität durch Versuche zu ermitteln, ob der durch Elektrolyse gegen die eine Seite einer dünnen Platinplatte geführte Wasserstoff nach einiger Zeit sich auch an der entgegengesetzten Seite dadurch bemerkbar machen werde, dass er auch dort galvanische Polarisation hervorbringe. Diese Versuche haben in der That den erwarteten Erfolg ergeben.

An die beiden entgegengesetzten Seiten eines 0,02 mm dicken und vertical gestellten Platinbleches wurden mit Siegellack die ebenen Ränder zweier Glasgefässe angekittet, welche die Gestalt von tubulirten Retortenvorlagen hatten. Die eine Oeffnung eines jeden war an die genannte Platinplatte mit Siegellack angekittet, die zweite nach oben gewendet. Die

Ränder der Platinplatte ragten nach allen Seiten über die Schicht des Kittes hinaus, sodass sicher keine leitende Flüssigkeitsbrücke zwischen der einen und anderen Seite des Platins bestand. Die Glasgefässe wurden mit destillirtem Wasser gefüllt, dem einige Tropfen reiner Schwefelsäure zugesetzt waren.
417 Durch die oberen Oeffnungen der Gefässe ragten zwei andere Platinplatten in dieselbe hinein. Vor der Zusammensetzung des Apparates waren die drei Platinplatten durch Ausglühen und Waschen möglichst gereinigt. Um zu prüfen, ob das Platin vollkommen dicht sei, wurde eine Probe des angewendeten Platinbleches als Verschluss des einen Schenkels eines in beiden Schenkeln luftleer gemachten Manometers aufgeschmolzen. Es fand sich, dass keine merkliche Spur Luft im Laufe von zwei Monaten eingedrungen war.

Da die Fortbewegung der Gase im Platin jedenfalls nur äusserst langsam geschieht, und der kleine Vorrath, der bis zur jenseitigen Oberfläche gedrungen ist, leicht erschöpft werden kann, so wurde der ganze Apparat dauernd unter der ausgepumpten Glocke einer Luftpumpe gehalten, sodass nur die Zuleitungsdrähte zu den drei Platinplatten nach aussen reichten. Ferner musste vermieden werden, einen auch nur kurz dauernden depolarisirenden Strom zu Stande kommen zu lassen. Es musste deshalb statt des Galvanometers ein Instrument angewendet werden, was ohne dauernden Strom den bestehenden Potentialunterschied anzeigen konnte. Hierzu erwies sich das Lippmann'sche Capillarelektrometer[1]) als sehr brauchbar. Es wurde bei den Beobachtungen das Mikroskop auf eine bestimmte Stelle der capillaren Glasröhre eingestellt erhalten, und der Unterschied der Drucke bestimmt, welche nöthig waren, um bei alternirender Verbindung der beiden Pole des Elektrometers mit den beiden Platinplatten die Quecksilbersäule in der capillaren Röhre bis an denselben Theilstrich zu führen. Positive Druckdifferenz zeigt im Folgenden ein positiveres Potential in der Platte B als in der Platte C an. Der Druckunterschied 1 entspricht etwa dem von $\frac{1}{300}$ eines Daniell'schen Elementes.

1) Pogg. Ann. Bd. CXXXXIX. S. 551.

Nachdem der Apparat zusammengesetzt war, liess man die drei Platinplatten zunächst 18 Stunden lang unter sich und mit der Erde in leitender Verbindung, um die Reste älterer 418
Polarisation zu beseitigen. Dann wurden sie voneinander und von der Erde isolirt, und es wurde nun 14 Tage lang täglich die elektromotorische Kraft zwischen der mittleren B und einer der äusseren C untersucht, um zu ermitteln, ob aus anderen Ursachen schnelle Aenderungen der Polarisation zu erwarten wären. Die Kraft fiel während der ersten Hälfte dieser Zeit von 4,83 bis 0,40 und stieg dann allmählig auf 1,37, um gegen den Schluss der genannten Periode wieder zu sinken; die Aenderungen geschahen aber langsam und ohne schnelle Sprünge.

Es zeigte sich nun, dass, wenn auch nur fünf Minuten lang zwei Daniell'sche Elemente zwischen der einen äusseren Platte A und der mittleren B geschlossen wurden, welche Wasserstoff gegen die Platte B führten, eine Aenderung im elektromotorischen Verhalten der anderen Seite von B gegen die zweite äussere Platte C eintrat.

So war z. B. in einer Versuchsreihe unmittelbar vor dem Schluss des Stromes durch A und B die Druckdifferenz zwischen B und C — 0,6 gewesen. Nach einer Durchströmung von 5 Minuten Dauer, wobei die Platte C elektrisch isolirt blieb, war die Druckdifferenz + 5,2, stieg dann bei isolirten Platten im Laufe der nächsten drei Stunden auf 17,1, und war 18 Stunden später wieder — 3.

In anderen Versuchen wurde der Strom zwischen A und B 12 oder 18 Stunden lang geschlossen. Dann war der Potentialunterschied zwischen B und C gleich nach Unterbrechung jenes Stromes am grössten und nahm in den darauf folgenden Stunden allmählig ab.

Wenn der Strom zwischen A und B die entgegengesetzte Richtung erhielt, sodass er den Sauerstoff gegen B drängte, so trat auch auf der anderen Seite von B mit derselben Schnelligkeit und zum Theil mit derselben, zum Theil selbst mit grösserer Intensität der entgegengesetzte Erfolg ein als bei der früheren Wasserstoffpolarisation. Ob dieser Unterschied in der Grösse der beobachteten Wirkung nicht durch die vorausgegangene

419 Wasserstoffpolarisation bedingt sei, lässt sich aus den bisher vorliegenden Versuchen nicht entscheiden. Da zuweilen der Zustand der Platten *B* und *C* durch Schliessung derselben zum Kreise ausgeglichen worden ist, kann eine merkliche Menge Wasserstoffes dabei auch auf *C* übertragen worden sein, und davon die stärkere Wirkung des mit Sauerstoff polarisirten *B* herrühren. Ueberhaupt scheiterten quantitative Bestimmungen der Wirkung zunächst daran, dass die einmal in die Platte hineingetriebenen Gasmengen in deren Innerem sich nur sehr langsam ausgleichen, und auch nur langsam wieder entfernt werden können. Uebrigens zeigt sich die Wirkung auch ganz deutlich bei Anwendung von nur einem Daniell'schen Elemente zwischen *A* und *B*, und andererseits war die Wirkung von zwei Bunsen'schen Elementen nur unbedeutend grösser als von zwei Daniell's. Das letztere kann seinen Grund darin finden, dass bei eintretender elektrolytischer Gasentwickelung die entweichenden Theile der Gase sich der Kraft entziehen, welche sie in das Platin hineindrängt, und daher weitere Verstärkung der elektromotorischen Kraft wohl die Wasserzersetzung vermehrt, aber nicht oder nur wenig die Eindrängung der Gase in das Platin steigert, wie ja auch bekannt ist, dass die Polarisation der Platten, sobald es einmal bis zur Gasentwickelung gekommen ist, nur wenig höher gesteigert werden kann.

Wurden die Platten *B* und *C* für kurze Zeit leitend verbunden, nachdem *B* von *A* her mit Gas beladen war, so war unmittelbar nach Unterbrechung dieser Leitung der Potentialunterschied zwischen beiden gleich Null, stieg dann aber wieder an nach derselben Seite, nach welcher er vor der leitenden Verbindung bestanden hatte, in ganz ähnlicher Weise, wie dies zu geschehen pflegt, wenn die beiden Platten durch einen direct durch sie geleiteten elektrischen Strom polarisirt worden sind.

Dieses Wiedererscheinen einer vorher bestandenen Polarisation habe ich schon früher dadurch zu erklären gesucht, dass
420 der depolarisirende Strom nur aus der oberflächlichsten Schicht des Platins die Gase wegnimmt, und später neue Gasvorräthe aus der Tiefe zur Oberfläche dringen. Dies geschieht also in derselben Weise, wenn der ganze Gasvorrath von der anderen Seite hergekommen ist.

Versuche, welche Hr. Dr. Root mit einem passend abgeänderten Apparate anstellte über die Frage, ob freier Wasserstoff, der mit der abgewendeten Seite von *B* in Berührung war, während freier Sauerstoff an der abgewendeten Seite von *C* sich befand, die Platten durchdringe und auf der anderen Seite polarisire, gaben keine hinreichend deutlichen Resultate. In diesen Fällen fehlt eben die elektrische Kraft, welche die positiven Wasserstoffmolekeln in das Platin hineinpresst.

XLIV.

Ueber galvanische Ströme, verursacht durch Concentrationsunterschiede; Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie.[1])

Aus: Wiedemann's Annalen Bd. III. S 201—216. — Monatsberichte der Berliner Akademie 1877. 26. November

201 Als elektrochemisches Aequivalent eines Ions wollen wir diejenige Menge desselben betrachten, die durch die gewählte Stromeinheit in der Zeiteinheit an der entsprechenden Elektrode ausgeschieden wird.

202 Die Ueberführungszahl n, auf das Kation bezogen (Hittorf's $1/n$), giebt, wie in G. Wiedemann's „Galvanismus", denjenigen Bruchtheil des Aequivalents des betreffenden Kations, der von der Stromeinheit während der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt der Strombahn in der betreffenden Lösung nach der Kathode hingeführt wird. Andererseits wandert in entgegengesetzter Richtung das Quantum $(1 - n)$ des Anions, wodurch $(1 - n)$ des Kations an der Kathode frei wird, was mit der Menge n nach dieser Seite geführten Kations vereinigt, die an der Kathode frei werdende Menge 1 giebt. Ebenso ist auf der anderen Seite das Quantum n des Kations weggeführt, dadurch n des Anions frei geworden. Dazu kommt $(1 - n)$ des zugeführten Anions. Wenn nun das Kation ein Metall ist, welches sich an die Elektrode ablagern kann, so schwindet

1) Die nachfolgenden Betrachtungen sind in ihren wesentlichen Theilen der Berliner Akademie (Monatsber. 26. Nov. 1877) mitgetheilt worden. Der Schluss ist umgearbeitet, da inzwischen neue experimentelle Data gewonnen waren.

dort $(1 - n)$ des Metalles aus der Lösung und $(1 - n)$ des salzbildenden sauren Körpers ist weggeführt worden, also wird ebenda $(1 - n)$ des Salzes weggenommen. Andererseits verbindet sich das frei werdende Anion mit dem Metall der Elektrode, und es tritt also 1 Aequivalent Metall hier neu in die Lösung, während n des Metalles fortgeführt und $(1 - n)$ des Anions zugeführt ist. Dies giebt hier eine Vermehrung der Salzmenge um $(1 - n)$ des Aequivalentes für Zeiteinheit und Stromeinheit. Ist das Metall der Elektrode gleich demjenigen, welches in der Lösung enthalten ist, so ist das ganze Resultat der Elektrolyse dasselbe, als wenn ein Aequivalent Metall von der Anode an die Kathode, und $(1 - n)$ Aequivalent Salz in der Lösung von der Kathode zur Anode geführt wäre.

Wenn nun die Salzlösung an der Kathode concentrirter ist als an der Anode, so werden durch diese Ueberführung die Unterschiede der Concentration ausgeglichen. Die Flüssigkeit nähert sich dabei dem Gleichgewichtszustande, dem die Anziehungskräfte zwischen Wasser und Salz auch in den Vorgängen der Diffusion zustreben, nämlich dem Zustande gleichmässiger Vertheilung des Salzes. Also werden die in dieser Richtung wirkenden chemischen Kräfte ihrerseits auch wieder- 203
um den elektrischen Strom, der in ihrem Sinne wirkt, unterstützen können.

Dass nun die hierbei eintretende Arbeit der chemischen Kräfte in diesem Falle nach demselben Gesetze wie andere elektrolytische chemische Processe als elektromotorische Kraft wirkt, lässt sich aus der mechanischen Wärmetheorie herleiten.

Einen reversibeln Process ohne Temperaturänderungen, wie er zur Anwendung des Carnot'schen Gesetzes gefordert wird, können wir in folgender Weise herstellen.

1. Wir lassen in die Anode das Quantum positiver Elektricität E langsam in constantem Strome eintreten, nehmen aus der Kathode dagegen das Quantum $+E$ weg, oder, was zu demselben Resultat führt, wir lassen $+\frac{1}{2}E$ in die Anode ein-, $-\frac{1}{2}E$ austreten, umgekehrt an der Kathode. Wenn P_k und P_a die Werthe der elektrostatischen Potentialfunction für die beiden Elektroden sind, so ist:

$$E\{P_a - P_k\}$$

die Arbeit, welche geleistet werden muss, um diese Durchströmung zu bewerkstelligen. Ist die Dauer der Durchströmung gleich t, so ist die Stromintensität nach elektrostatischem Maasse gegeben durch die Gleichung:

$$Jt = E.$$

2. Unter Einfluss dieser Durchströmung kommt in der elektrolytischen Zelle, die wir mit zwei gleichartigen Metallelektroden versehen und mit einer Lösung desselben Metalles von ungleichmässiger Concentration gefüllt denken, eine Ueberführung des Salzes im Elektrolyten zu Stande. Die Veränderung, die hierdurch im Zustande der Flüssigkeit entsteht, können wir aber dadurch beseitigen, dass wir aus allen Schichten der Flüssigkeit, wo der Strom die Flüssigkeit verdünnt, so viel Wasser, als zugeführt wird, verdampfen lassen; umgekehrt, wo der Strom die Flüssigkeit concentrirt, die entsprechende Menge Wasser durch Niederschlag von Dämpfen zuführen. Wenn man in dieser Weise den Zustand innerhalb der Flüssigkeit voll-
204 kommen constant erhält, so muss das Anion ganz an seiner Stelle bleiben, weil sich von diesem an keinem Ende etwas ausscheidet und nichts dazukommt. Vom Kation dagegen muss durch jeden Querschnitt der Strombahn eine der Stromstärke vollkommen äquivalente Menge gehen, da an der Anode ein volles Aequivalent aufgelöst, an der Kathode niedergeschlagen wird. Da nun die Verschiebung des Anions gegen das Wasser sich zu der des Kations gegen das Wasser wie $(1-n):n$ verhält, so muss das Wasser mit einer Geschwindigkeit vorwärts gehen, welche $(1-n)$ von der des Kations beträgt. Wenn also ein elektrolytisches Aequivalent des Salzes verbunden ist mit q Gewichtstheilen Wasser, und durch ein Flächenstück $d\omega$ der Strom von der Dichtigkeit i die Quantität $id\omega$ des Kations, in Aequivalenten ausgedrückt, führen soll, so müssen durch dasselbe $q(1-n)id\omega$ Gewichtstheile Wasser gehen, um die Theile des Anions an ihrer Stelle zu erhalten.

Diese $q(1-n)i.d\omega$ betragende Menge Wasser führt mit sich als aufgelöste Bestandtheile $(1-n)i.d\omega$ Aequivalente des Kations sowohl als des Anions. Die Elektrolyse treibt durch denselben Querschnitt $n.i.d\omega$ des Kations vorwärts und $(1-n)i.d\omega$ des Anions rückwärts, daher in Summa ein

Aequivalent des Kations vorwärts geht und das Anion an seiner Stelle bleibt.

Wenn wir also mit u, v, w die Componenten der elektrischen Strömung parallel den x, y, z bezeichnen, berechnet nach der Menge Elektricität, die in der Zeiteinheit die Einheit der Fläche passirt: so ist die Zunahme der Wassermenge in dem Volumenelemente $dx\,dy\,dz$ nach bekannten hydrostatischen Gesetzen für die Zeiteinheit:

$$\left.\begin{aligned} &-\left\{\frac{\partial}{\partial x}[q(1-n)u]+\frac{\partial}{\partial y}[q(1-n)v]+\frac{\partial}{\partial z}[q(1-n)w]\right\}dx.dy.dz \\ &=-\left\{u\frac{\partial}{\partial x}[q(1-n)]+v\frac{\partial}{\partial y}[q(1-n)]+w\frac{\partial}{\partial z}[q(1-n)]\right\}dx.dy.dz, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

da im stationären Strome:

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}=0. \qquad (1\,a)$$ 205

An der Oberfläche der Elektroden dagegen würde durch das Flächenelement $d\omega$ die Einströmung des Wassers verlangt werden:

$$q(1-n)\,[u\cos a+v\cos b+w\cos c]\,d\omega, \qquad (1\,b)$$

wenn a, b, c die Winkel zwischen der gegen die Flüssigkeit gerichteten Normale des Elementes $d\omega$ und den positiven Coordinatenaxen bezeichnen.

Wenn wir den obigen mit $dx\,dy\,dz$ multiplicirten Ausdruck über das ganze Volumen der Flüssigkeit integriren, so erhalten wir durch bekannte Methoden partieller Integration denselben Werth, den der letzte mit $d\omega$ multiplicirte Ausdruck giebt, wenn wir ihn über die Oberfläche integriren.

Das Wasser also, welches sich im ganzen Innern sammelt, und nach unserer Voraussetzung durch Verdampfung entfernt werden soll, wird gerade genügen, um an den Elektrodenflächen wieder niedergeschlagen die dort verlangte Zufuhr zu geben. Hierbei kann natürlich sowohl die Ansammlung des Wassers im Innern, wie der Niederschlag an der Oberfläche stellenweise auch negative Werthe haben.

3. Die Verdampfung, beziehlich, wo sie negativ ist, Niederschlag des Dampfes, kann so geführt werden, dass man

durch Zuleitung von Wärme zu jedem der Volumenelemente die Temperatur während der Verdampfung constant erhält. So lange Wasser aus einem Volumenelemente der Flüssigkeit entfernt werden soll, lässt man den Dampf damit in Berührung. Schliesslich trennt man beide und lässt den Dampf unter weiterer Zuführung von Wärme bei constanter Temperatur sich so weit dehnen, bis er einen bestimmten constanten Druck p_1 erreicht hat. Wo die Verdampfung negativ sein soll, wird der Dampf natürlich aus dem Drucke p_1 entnommen und unter Abgabe von Wärme bei constanter Temperatur zunächst ohne,
206 nachher mit Berührung der Flüssigkeit comprimirt, bis er Wasser geworden ist. Da der Dampf, der mit den concentrirteren Theilen der Flüssigkeit in Berührung ist, geringeren Druck hat, als der mit verdünnteren Theilen in Berührung stehende, so wird bei dieser Verdampfung Arbeit gewonnen, wenn das Wasser aus den verdünnten Theilen in die concentrirten übertragen wird; verloren, wenn umgekehrt.

4. Die elektrische Strömung kann so langsam gemacht werden, dass die dem Quadrat ihrer Intensität proportionale Wärmeentwickelung wegen Widerstandes der Leitung verschwindend klein wird im Vergleiche mit denjenigen Wirkungen, die wir bisher besprochen haben und die der ersten Potenz der Intensität proportional sind.

Ebenso könnte die Diffusion, welche zwischen verschieden concentrirten Theilen der Lösung vor sich geht, durch Einschaltung enger Verbindungsröhren auf ein Minimum zurückgeführt werden, ohne dass die elektromotorische Kraft des Apparates, die wir berechnen wollen, dadurch geändert wird.

Wir können deshalb diese beiden irreversibeln Processe vernachlässigen und das Carnot-Clausius'sche Gesetz auf die reversibeln anwenden. Da alle an dem Processe theilnehmenden Körper dauernd gleiche Temperatur haben sollen und alle dieselbe, so kann keine Wärme in Arbeit, und durch die reversibeln Processe auch keine Arbeit in Wärme verwandelt werden. Es muss also die Summe der gewonnenen und verlorenen Arbeit für sich genommen gleich Null sein, und ebenso die Summe der ab- und zugeführten Wärme. Daraus gehen zwei Gleichungen hervor.

Die eine, welche sich auf die Wärme bezieht, sagt nichts anderes aus, als was schon ohne Betrachtung des elektrolytischen Vorganges gewonnen werden kann, nämlich dass die gleiche Wärmemenge erzeugt wird, wenn das Metall der Elektroden in eine concentrirte Salzlösung eintritt, die stufenweise verdünnt wird, als wenn es direct in die verdünnte Lösung eintritt.

Die zweite Gleichung sagt aus, dass bei dem oben 207
beschriebenen reversibeln Processe die mechanische Arbeit gleich Null sein müsse. Arbeit ist theils

1) für Eintreibung der Elektricität verwendet. Wenn P_a und P_k die Werthe der Potentialfunction in der Anode und Kathode sind, und in der Zeit t die Elektricitätsmenge $+E$ in P_a eingetrieben, aus P_k weggenommen wird, so ist die Arbeit für die Zeiteinheit, wie schon oben bemerkt:

$$\frac{E}{t}(P_a - P_k) = J(P_a - P_k);$$

2) theils wird Arbeit durch den sich dehnenden Dampf geleistet. Dieser Dampf entwickelt sich zunächst unter dem Drucke p, der dem Sättigungsgrade der Flüssigkeit mit Salz entspricht; dann dehnt er sich bei constanter Temperatur bis zum Drucke p_1. Nennen wir die Arbeit für die Masseneinheit W und das Volumen der Masseneinheit V, beide immer auf die gleichbleibend gegebene Temperatur bezogen, so ist:

$$W = p \,.\, V + \int_V^{V_1} p \,.\, d.V \qquad (1\,c)$$

Die Gesammtgrösse dieser Arbeit $\mathfrak{W}$ ergiebt sich mittels der in (1) und (1b) aufgestellten Werthe der Strömung gleich:

$$\left.\begin{aligned} &-\iiint dx \,.\, dy \,.\, dz \,.\, W \left\{ u \frac{\partial}{\partial x}[q(1-n)] + v \frac{\partial}{\partial y}[q(1-n)] \right. \\ &\qquad \left. + w \frac{\partial}{\partial z}[q(1-n)] \right\} \\ &-\int d\omega \,.\, W \,.\, q(1-n)\,\{u\cos a + v\cos b + w\cos c\} = \mathfrak{W}. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Durch partielle Integration des dreifachen Integrals und mit Berücksichtigung der Gleichung (1a) finden wir:

$$\mathfrak{W} = \iiint dx \,.\, dy \,.\, dz \,.\, q \,.\, (1-n) \left\{ u \cdot \frac{\partial W}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial W}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial W}{\partial z} \right\}. \quad (2a)$$

Hierin sind n und W Functionen von q. Wenn man also setzt:

$$q\,(1-n)\,dW = d\Phi, \quad (2b)$$

208 wo Φ eine neue Function von q bedeutet, oder auch:

$$\Phi = \int_{p_0}^{p} q\,(1-n)\,\frac{dW}{dp}\,dp, \quad (2c)$$

worin p, der Dampfdruck über der betreffenden Salzlösung, ebenfalls Function von q ist, so erhält man:

$$\mathfrak{W} = -\int d\omega \,.\, \Phi \{u \cos a + v \cos b + w \cos c\}. \quad (2d)$$

Die Parenthese in diesem Ausdrucke bedeutet die zur Grenzfläche des Elektrolyten senkrechte Stromcomponente. Diese ist nur an den den Elektroden zugewendeten Theilen der Grenzfläche von Null verschieden. Ist die Concentration der Flüssigkeit, also auch q, n, p und Φ, längs jeder einzelnen Elektrode constant, so wird:

$$\mathfrak{W} = J\,(\Phi_k - \Phi_a) \quad (3)$$

und die Gleichung der Arbeit:

$$\left.\begin{aligned} P_k - P_a &= \Phi_a - \Phi_k \\ &= \int_k^a q \,.\, (1-n) \cdot \frac{dW}{dp} \cdot dp \,. \end{aligned}\right\} \quad (3a)$$

$P_k - P_a$ ist aber der Werth der elektromotorischen Kraft, den die elektrolytische Zelle in der Richtung von der Anode zur Kathode, also in Richtung des von uns angenommenen Stromes wirkend, hervorbringt.

Diese Gleichung zeigt also die Existenz einer elektromotorischen Kraft an, deren Grösse nur von der Concentration der Flüssigkeit an den beiden Elektroden abhängt, nicht von der Vertheilung concentrirterer und verdünnterer Schichten im

Innern der Flüssigkeit, ein Schluss, der in den neulich der Akademie mitgetheilten Versuchen von Hrn. Dr. J. Moser[1]) seine Bestätigung findet.

Nach Wüllner's Versuchen ist die Verminderung des Dampfdruckes der in constant bleibender Wassermenge gelösten Salzmenge direct, also unserem q umgekehrt proportional. Bezeichnen wir den Dampfdruck des reinen Wassers bei der Temperatur des Versuches mit dem bisher unbestimmt gelassenen p_0, so ist also zu setzen: 209

$$p_0 - p = \frac{b}{q}, \quad (4)$$

wo b eine von der Art des Salzes abhängige Constante bezeichnet. Also:

$$P_k - P_a = b \int_{p_k}^{p_a} \frac{\partial W}{dp}\,(1-n)\,\frac{dp}{p_0 - p}. \quad (4a)$$

Wenn man für die geringen Dichtigkeiten, welche die Wasserdämpfe bei Zimmertemperatur haben, das Mariotte'sche Gesetz als gültig voraussetzt, und das Volumen der Masseneinheit des Dampfes unter dem Drucke p mit V bezeichnet, so ist, wie oben in Gleichung (1c) bemerkt:

$$W = p \,.\, V + \int_V^{V_1} p \,.\, dV.$$

Nach Mariotte's Gesetz ist:

$$V = \frac{V_1 p_1}{p} \qquad dV = -\,V_1 p_1 \cdot \frac{dp}{p^2} \quad (4b)$$

$$\left.\begin{aligned} \int_V^{V_1} p\,dV &= V_1 \,.\, p_1 \,.\, \log. \left(\frac{p}{p_1}\right) \text{ und } W = p_1 V_1 \left\{1 + \log. \frac{p}{p_1}\right\} \\ \frac{\partial W}{\partial p} &= \frac{p_1 V_1}{p} = V \end{aligned}\right\} \quad (4c)$$

als angenähert richtiger Werth.

---

1) Siehe Wiedemann's Annalen Bd. III. S. 216.

Setzt man diesen Werth von $\partial W/\partial p$ in die Gleichung (4a) mit Anwendung von (4b), so erhält man:

$$P_k - P_a = b p_0 V_0 \int_k^a \frac{(1-n)\,dp}{p\,(p_0 - p)}, \qquad (4d)$$

210 oder wenn man statt der Variabeln p unter dem Integrationszeichen mittels der Gleichung (4) die Variabele q einführt:

$$P - P_a = b p_0 V_0 \int_k^a \frac{(1-n)\,dq}{q p_0 - b}. \qquad (4e)$$

Daraus ergiebt sich, dass die elektromotorische Kraft der Zelle positiv ist, wenn an der Kathode die Flüssigkeit concentrirter, und also $q_k < q_a$ und $p_k < p_a$ ist, was ebenfalls durch eine grosse Anzahl von Beobachtungen des Hrn. J. Moser bestätigt ist.

Wenn wir die Fortführungszahl $(1-n)$ innerhalb der Grenzen der Versuche als constant betrachten dürfen, so kann dieselbe als Factor vor das Integrationszeichen gesetzt werden.

Wir setzen zugleich zur Abkürzung die Grösse:

$$\frac{b}{p_0} = q_0.$$

Es bezeichnet alsdann q_0 diejenige Wassermenge, bei deren Zusatz zu einem Aequivalent des Salzes die Dampfspannung Null werden würde, wenn das Wüllner'sche Gesetz bis zu dieser Grenze hin Gültigkeit behielte. Dann wird:

$$P_k - P_a = b \,.\, V_0 (1-n) \,.\, \log \,.\, \left[\frac{q_a - q_0}{q - q_0}\right]. \qquad (5)$$

Die Grösse q_0 muss um so kleiner sein, je weniger das betreffende Salz den Dampfdruck vermindert. Der Einfluss von q_0 verschwindet um so mehr, je verdünnter die dem Versuche unterworfenen Lösungen sind. Da auch gerade für verdünntere Lösungen der Werth von $(1-n)$ nach Hittorf's Versuchen nahe constant ist, so lässt sich für solche die angenähert richtige Formel aufstellen:

$$P_k - P_a = b \,.\, V_0 \,.\, (1-n) \,.\, \log \,.\, \left[\frac{q_a}{q_k}\right], \qquad (5a)$$

in welcher die Constante der Dampfspannung nur vorn als Factor vorkommt, und welche Formel das Verhältniss der 211 elektromotorischen Kräfte bei verschiedenen Concentrationen unter den genannten Beschränkungen ergiebt, auch wenn man den Werth von b nicht kennt.

Da nach Wüllner's Versuchen die Grösse b bei wechselnden Temperaturen nahehin proportional dem Drucke p_0 über reinem Wasser bleibt, und $p_0 V_0$ nahehin proportional der absoluten Temperatur wächst, was innerhalb der Grenzen der Zimmertemperaturen nicht viel ausmacht, so folgt geringes Anwachsen der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur, was die Versuche bestätigen.

Das S der folgenden Tabellen ist die q proportionale Wassermenge, die mit einem Gewichtstheil des wasserfreien Salzes vereinigt in der Lösung vorkommt, A die elektromotorische Kraft nach den Beobachtungen von Hrn. J. Moser in Tausendtheilen eines Daniell'schen Elementes (Cu, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, Zn) angegeben. Die Grösse:

$$\eta = \frac{1}{A} \cdot \log \cdot \frac{S_a}{S_k}$$

sollte constant sein nach Gleichung (5a).

Für eine Zelle mit Kupfervitriollösung und Kupferelektroden ergeben sich folgende Werthe:

Kupfersulfat.

S_a	S_k	A beobachtet	A berechnet	η	Werth von $(1-n)$ nach Hittorf
128,5	4,208	27	27,4	0,0550	0,724 für $S = 6{,}35$.
—	6,352	25	23,8	0,0525	
—	8,496	21	21,4	0,0562	
—	17,07	16	15,8	0,0548	
—	34,22	10	10,3	0,0575	0,644 für $S > 39{,}67$.

Die bei der Berechnung von η gebrauchten Logarithmen sind Briggische. Bei diesem Salze ist nach einer unten fol- 212 genden Berechnung in Uebereinstimmung mit neueren Bestimmungen der Dampfdichte durch Hrn. J. Moser das dem

q_0 entsprechende S_0 ungefähr gleich 0,082, also so klein, dass es kaum einen Einfluss hat. Die Werthe von η steigen im allgemeinen gegen die stärkeren Verdünnungen hin, was mit dem Fallen von $(1-n)$ in derselben Richtung zusammenhängt.

Als eine für die Rechnung bequeme Interpolationsformel, die das Steigen des $(1-n)$ bei höheren Concentrationen ausdrückt und bei starken Verdünnungen es sich einem constanten Werthe nähern lässt, habe ich gebraucht:

$$(1-n) = B \cdot \frac{S - S_0}{S - \sigma}. \qquad (6)$$

Setzt man $S_0 = 0{,}082$, so ergibt sich σ aus den obigen beiden aus Hittorf's Untersuchungen citirten Werthen gleich 0,7745; B ist gleich 0,644, und die Einsetzung dieses Werthes von $(1-n)$ in die Gleichung (4e) ergiebt, dass:

$$\eta_1 = \frac{1}{A} \log \left(\frac{S_a - \sigma}{S_k - \sigma} \right) \qquad (6a)$$

constant sein müsste. Die Rechnung giebt für η_1 eine Reihe von Werthen, die das Steigen bei den stärkeren Verdünnungen nicht mehr zeigen, nämlich:

$\eta_1 = 0{,}05816 \quad 0{,}05438 \quad 0{,}05802 \quad 0{,}05588 \quad 0{,}05818$

Mittel 0,0556 93.[1])

Mit diesem Mittelwerthe von η_1 sind dann die in der Tabelle als berechnet angegebenen Werthe von A gefunden, welche, wie man sieht, verhältnissmässig gut mit den beobachteten übereinstimmen.

Für den Zinkvitriol liegen drei Beobachtungen von Hittorf für den Werth von $(1-n)$ vor, nämlich:

$1 - n = 0{,}778$ für $S = 2{,}524$
„ $= 0{,}760$ „ „ $= 4{,}052$
„ $= 0{,}636$ „ „ $= 267{,}16.$

213 Daraus lässt sich eine Interpolationsformel mit drei Constanten construiren, nämlich:

$$1 - n = \mathfrak{A} + \mathfrak{B} \cdot S^{-\alpha}$$

1) In diesen und den folgenden Rechnungen sind Rechenfehler corrigirt (1881).

worin:

$$\mathfrak{A} = 0{,}636 \qquad \mathfrak{B} = 0{,}18511 \qquad \alpha = 0{,}28636.$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Gleichung (4e), indem man $q = m\,S$ setzt, und $\frac{b}{p_0}$ als unerheblich vernachlässigt, so erhält man:

$$A = b\,V_0 \cdot \mathfrak{A} \left\{ \log \frac{S_a}{S_k} - \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{A} \cdot \alpha} \left[S_a^{-\alpha} - S_k^{-\alpha} \right] \right\}.$$

Wenn man den Ausdruck in der Parenthese durch A dividirt, müsste man einen constanten Werth von $b \cdot V_0 \cdot \mathfrak{A} = 1/\eta_2$ erhalten, was innerhalb der Grenzen, für die $(1-n)$ beobachtet ist, auch einigermaassen zutrifft.

Zinksulfat.

S_a	S_k	A beobachtet	A berechnet	η_2
163	1,972	36	30,9	0,139
	2,963	28	27,8	0,161
	4,944	22	24,7	0,183
	10,889	18	18,4	0,166
			Mittel:	0,162

Die beobachteten Werthe von A sind die von Hrn. J. Moser gefundenen, die berechneten die aus obiger Formel mit dem Mittelwerthe von η_2 gefundenen.

Für das Zinkchlorid sind die bisher vorliegenden Beobachtungen noch nicht zu verwenden, da die Unterschiede des $(1-n)$ sehr beträchtlich sind, und die Verminderung des Dampfdruckes in den concentrirten Lösungen sehr gross.

Für die Berechnung des absoluten Werthes der elektromotorischen Kraft ist noch Folgendes zu bemerken. Die bisher gebrauchte Stromstärke J ist nach elektrostatischem Maasse gemessen; ebenso ist die elektromotorische Kraft 214
$(P_k - P_a)$ nach elektrostatischen Einheiten bestimmt. Nach elektromagnetischem Maasse gemessen wird die Stromstärke J übergehen in:

$$J = \frac{1}{\mathfrak{C}} \cdot J$$

und die elektromotorische Kraft:

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{E} . (P_k - P_a),$$

wo $\mathfrak{E}$ die von Hrn. W. Weber bestimmte Geschwindigkeit ist. Nach den Bestimmungen von Hrn. Friedrich Weber ist für ein Daniell'sches Element (Cu, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, Zn) die elektromotorische Kraft in elektromagnetischem Maasse:

$$\mathfrak{A}_D = 109\,540\,000 \cdot \frac{cm^{\frac{3}{2}} \cdot g^{\frac{1}{2}}}{sec^2}.$$

Das in den obigen Tabellen gebrauchte A ist in Einheiten von 0,001 Daniell ausgedrückt, also:

$$\mathfrak{A} = \frac{A \cdot \mathfrak{A}_D}{1000}.$$

Nun zersetzt die elektromagnetische Stromeinheit Weber's, deren Einheit ist:

$$\frac{\sqrt{mg \,.\, mm}}{sec} = 0{,}01 \cdot \frac{\sqrt{g \,.\, cm}}{sec}$$

in der Secunde nach R. Bunsen:

0,009 270 5 mg Wasser

und $\frac{159{,}5}{18}$ mal so viel Kupfersulfat ($CuSO_4$), d. h.:

0,082 147 mg.

Wenn wir also, wie in den Zahlentabellen, mit S die Menge Wasser bezeichnen, die mit einem Gewichtstheil des wasserfreien Salzes in der Auflösung enthalten ist, so ist für die Versuche mit Kupfervitriol:

$$\mathfrak{E}q : S = 0{,}008\,214\,7 \cdot \sqrt{\frac{g}{cm}} : 1 \cdot$$

215 Ist nun die Verminderung des Dampfdruckes durch die angewendete Salzlösung bekannt, so ergiebt sich die Constante b aus der Gleichung:

$$p_0 - p = \frac{\mathfrak{E}b}{\mathfrak{E}q},$$

worin der Druck p auch nach absolutem Kraftmaasse als $\frac{g}{cm \,.\, sec^2}$ zu berechnen ist.

Unsere Gleichung (4e) wird mit Hülfe von (6):

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{E}(P_k - P_a) = (\mathfrak{E}b) \cdot V_0 B \cdot \log\left[\frac{S_a - \sigma}{S_k - \sigma}\right].$$

Der Werth der Constante $\mathfrak{E}$ braucht also nicht bekannt zu sein für die Berechnung des $\mathfrak{A}$ nach elektromagnetischem Maasse, da im Obigen der Werth des $\mathfrak{E}b$ direct gefunden ist.

Mittels der Gleichung (6a) erhalten wir für Kupfervitriollösungen:

$$\frac{\mathfrak{A}_D}{1000} = \frac{\mathfrak{E} \,.\, b \,.\, V_0 \,.\, B \,.\, \eta_1}{\log brigg\ e} = \mathfrak{E} \cdot q \cdot \frac{V_0 \cdot p_0 \cdot B \cdot \eta_1}{\log brigg\ e} \cdot \frac{p_0 - p}{p_0}. \qquad (6b)$$

Es ist oben gefunden:

$$B = 0{,}644 \qquad \eta = 0{,}055\,693.$$

Die Berechnung von V_0 ist nach Mariotte's und Gay Lussac's Gesetzen unter Annahme des theoretischen specifischen Gewichtes 0,623 gegen Luft ausgeführt.

Um die Uebereinstimmung des absoluten Werthes der elektromotorischen Kraft unserer Ketten mit der durch die Formel gegebenen zu prüfen, fehlen noch ausreichende Data über die Dampfspannung der gebrauchten Salzlösungen. Benutzt man die Gleichung (6b), um aus der von Hrn. J. Moser gefundenen elektromotorischen Kraft der Zellen mit Kupfersulfatlösungen die Grösse $\frac{p_0 - p}{p_0}$ für die einprocentige Lösung bei 20° C. zu berechnen, so erhält man diese Grösse gleich 0,00091 [1]), was zwischen den von Hrn. Wüllner für Rohr- 216
zuckerlösungen (0,00070) und den für die leicht löslichen Alkalisalze gefundenen Werthen liegt. Hr. J. Moser hat in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium versucht die Dampfspannung über Kupfervitriollösungen durch Wasserdruckhöhen zu messen. Für Lösungen, welche 25 % ihres Gewichtes an krystallisirtem Salze enthalten, war die Verminderung des Dampfdruckes etwa nur 3 mm Wasser. Die oben angegebene

1) Die Abweichung von dem in den Berl. Monatsber. angegebenen Werthe 0,00082 ist hier durch die Berücksichtigung der Inconstanz des Werthes von $(1 - n)$ in der oben angegebenen Weise bedingt.

Grösse berechnet sich aus seinen bisher ausgeführten Versuchen im Mittel zu 0,00086. Aber die einzelnen Bestimmungen schwankten noch bei der Kleinheit des zu beobachtenden Werthes zwischen 0,00076 und 0,00110. Eine Verbesserung der Methode steht noch in Aussicht.

Wenn man berücksichtigt, dass sich bei dieser Berechnung Factoren gegeneinander heben, die aus den verschiedensten Gebieten der Physik entnommen sind, und von denen einer über hundert Millionen beträgt, so mag der bisher erreichte Grad von Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch immerhin als beachtenswerth erscheinen, obgleich die Genauigkeit einiger Elemente der Rechnung noch zu wünschen übrig lässt.

XLV.

Studien über elektrische Grenzschichten.[1]

Aus: Wiedemann's Annalen Bd. VII. S. 337—382. (1879.)

Die bisherige Theorie der Vertheilung der Elektricität 337
in leitenden Körpern hat nur die aus den Wirkungen in die Ferne bekannten Kräfte dieses Agens in Rechnung gezogen und ist dadurch zu der Folgerung gekommen, dass Elektricität, wenn sie sich in einem oder mehreren Körpern in das Gleichgewicht setzt, das Innere der Körper gänzlich verlässt und nur auf der Oberfläche derselben eine unendlich dünne Schicht bildet. Dass in der That diese Schicht sehr dünn sei, und im Innern der Leiter nur verschwindend kleine Mengen von Elektricität zurückbleiben, zeigen alle diejenigen Versuche, bei denen man einen elektrisirten Leiter sich gegen eine ihn vollständig umschliessende und isolirte leitende Hülle entladen lässt und nach deren Entfernung seinen elektrischen Zustand untersucht.

Solange wir es nur zu thun haben mit einer einfachen elektrischen Grenzschicht eines Leiters, der ohne Sprung im Werthe der Potentialfunction die benachbarten Leiter oder Isolatoren berührt, entsteht durch die Annahme eines in unendlich dünner Schicht ausgebreiteten endlichen Quantums von Elektricität, dessen Raumdichtigkeit also unendlich gesetzt werden muss, auch keine weitere Schwierigkeit, da das Arbeitsäquivalent eines jeden Theils einer solchen elektrischen Anhäufung, welches dem halben Producte aus dem betreffenden 338

1) Im Auszuge veröffentlicht in den Monatsberichten der Berliner Akademie 27. Februar 1879.

Quantum und dem an Ort und Stelle geltenden Potentialwerthe gleich ist, endlich bleibt.

Anders dagegen verhält es sich in denjenigen Fällen, wo ein Sprung im Werthe der Potentialfunction an der Grenze zweier verschiedener Körper eintritt, unter welchen Fällen der bekannteste und am meisten untersuchte derjenige ist, wenn zwei Leiter unter dem Einflusse einer zwischen ihnen wirkenden galvanischen Kraft sich berühren. Um einen Unterschied im Werthe der Potentialfunction herzustellen, muss sich in diesem Falle längs der Grenzfläche eine elektrische Doppelschicht ausbilden.

Wenn eine reine Zink- und Kupferplatte, die in metallischer Verbindung sind, mit ihren Oberflächen einander genähert werden, so lagern sich immer grössere Quanta positiver Elektricität in der Zinkfläche, negativer in der Kupferfläche ab, je näher sie einander kommen. Wenn wir mit D den Abstand der Platten bezeichnen, mit e die Dichtigkeit der positiven Elektricität auf der Zinkplatte, welche der der negativen auf der Kupferplatte gleich ist, so bleibt hierbei das Product eD constant, wie sehr sich die Platten auch einander nähern. Ich habe dieses Product das Moment der elektrischen Doppelschicht genannt.[1]) Es ist dasselbe gleich dem durch 4π dividirten Unterschiede in dem Werthe der Potentialfunctionen beider Platten. Da nun dieser Unterschied des Potentials von gleicher Grösse bleibt, auch wenn die Platten in dieselbe vollständige Berührung kommen, welche an der bisher schon vorhandenen leitenden Verbindungsstelle derselben bestand, so muss das Moment der längs ihrer Grenzfläche lagernden elektrischen Doppelschicht auch in diesem Falle unverändert bleiben.

Es hat schon Sir William Thomson darauf aufmerksam gemacht, dass die Bildung dieser elektrischen Doppel-
339 schicht eine Arbeitsleistung repräsentire, nämlich für die Einheit der Fläche bei elektrostatischem Maasse des Potentialunterschiedes $(P - P_1)$ die Grösse:

$$\tfrac{1}{2}(P - P_1)e = 2\pi D . e^2 = \frac{(P - P_1)^2}{8\pi D}.$$

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXIX. S. 211. 1853. (S. oben S. 489—491.)

Die entsprechende Arbeit kann geleistet werden entweder mechanisch durch die Anziehungskraft, welche die metallisch verbundenen und infolge dessen geladenen Platten bei ihrer Annäherung aufeinander ausüben, oder thermisch, wenn man die Platten in isolirtem Zustande einander nähert und sie dann durch einen leitenden Draht miteinander in Verbindung setzt, sodass sie sich jetzt erst elektrisch laden. Die hierbei stattfindende Elektricitätsbewegung würde im Schliessungsdrahte Wärme erzeugen nach den von Hrn. P. Riess für Leydener Batterien nachgewiesenen Gesetzen. Diese Arbeitsleistung würde unendlich sein, wie die obenstehenden Ausdrücke ihres Werthes erkennen lassen, wenn $D = 0$, und infolge dessen $e = \infty$ werden könnte. Sir W. Thomson machte geltend, dass diese Arbeitsleistung bei grösster Flächenverbreiterung zweier gegebener Metallstücke höchstens äquivalent der bei ihrem Zusammenschmelzen entwickelten Wärme werden könnte, wobei ihre Vereinigung jedenfalls eine innigere ist, als bei blosser Aneinanderlagerung der aus ihnen verfertigten Metallblättchen. Wenn diese Blätter schliesslich zu dünn werden, um die elektrische Doppelschicht noch aufzunehmen, wird die Grenze ihrer elektrischen Arbeitsleistung erreicht sein. Auf diese Weise lässt sich ein Minimum für den Werth der Grösse D angeben. Sir W. Thomson[1]) schätzt dieses auf ein Millimeter, dividirt durch 30 Millionen.

Einen Fall wirklicher molecularer Berührung zweier Leiter mit der Fähigkeit zu einem Potentialsprunge von wechselnder Grösse bieten uns metallische Elektroden in einem Elektrolyten, der durch die angewendete elektromotorische Kraft nicht zersetzt werden kann. Auch in diesem Falle 340
müssen sich unter dem Einflusse des polarisirenden Stromes elektrische Doppelschichten an den Elektrodenflächen ausbilden, deren elektrisches Moment dem zur Zeit vorhandenen Potentialsprunge zwischen der betreffenden Elektrode und der Flüssigkeit entspricht, und die sich im depolarisirenden Strome wieder entladen können, soweit sie nicht durch Diffusions-

1) Silliman J. (2) L. S. 38—44; S. 258—261. 1870. Nature 31/3 und 19/5. 1870.

processe oder durch einen Rest metallischer Leitung im Elektrolyten zerstört sind.

Kohlrausch's Untersuchungen über die Capacität von Platinflächen bei der Elektrolyse des Wassers ergeben den mittleren Abstand solcher Schichten gleich dem 2 475 000sten Theil eines Millimeters, wenn man die Polarisation auf beide Platten gleichmässig vertheilt annimmt; das Doppelte, falls die ganze Kraft nur an der mit Wasserstoff beladenen Platte liegt. Wenn auch hierbei Sauerstoff und Wasserstoff von der Elektricität mit fortgeführt sind, beruht doch die Potentialdifferenz, als eine Wirkung, die sich auch in entfernten Theilen der Leiter äussert, nur auf der Anhäufung der mit den Atomen beider Elemente verbundenen Elektricitäten.

Die Kraft, welche die Arbeit bei der Bildung der galvanischen Ladung sich berührender Metalle leistet, kann, wie ich schon in meiner Abhandlung über die Erhaltung der Kraft auseinandergesetzt habe, nur gesucht werden in einer verschiedenen Anziehung der verschiedenen Metalle zu den beiden Elektricitäten. Nennen wir K_c das Quantum potentieller Energie, welches durch die Anziehungskräfte des Kupfers gegen die positive elektrostatische Einheit dargestellt wird, wenn diese in einer gegen die Molecularkräfte grossen Entfernung befindlich ist, und welches Quantum also verloren geht, wenn jene elektrische Einheit in das Innere des Kupfers überfliesst, bezeichnen wir mit K_z dieselbe Grösse für das Zink, so wird durch den Uebergang des Quantums dE aus Kupfer von dem Potentiale P_c in Zink vom Potentiale P_z, an potentieller Energie gewonnen die Grösse:

$$dE\{K_c - K_z - P_c + P_z\}.$$

341 Im Gleichgewichtszustande muss diese Arbeit gleich Null sein, also:

$$P_c - K_c = P_z - K_z,$$

oder die beiden Metalle in leitender Berührung werden die constante Potentialdifferenz annehmen:

$$P_z - P_c = K_z - K_c.$$

Nehmen wir noch ein anderes Metall, Platina, mit dem Index p, hinzu, so wird

$$P_p - P_c = K_p - K_c$$
$$P_p - P_z = K_p - K_z = (K_p - K_c) + (K_c - K_z).$$

In diesen Gleichungen ist das Gesetz der Spannungsreihe enthalten, welches also aus jener Annahme unmittelbar folgt. Dieses Gesetz gilt für Körper, welche ohne Elektrolyse leiten und gleiche Temperatur haben. In solchen strebt die Elektricität einem Gleichgewichtszustande zu. Dass sie einen solchen bei der Einschaltung elektrolytischer Leiter nicht erreichen kann, sondern in dauernder Strömung bleibt, würde im Sinne der erwähnten Theorie darauf zurückzuführen sein, dass die letztere Classe der Leiter unter den gesetzten Bedingungen fortschreitender chemischer Umsetzung anheim fällt, und dadurch die Erreichung ruhenden Gleichgewichts verhindert wird.

Jede der erwähnten Grössen K ist die Arbeit einer Kraft, welche erst in molecularen Entfernungen in Wirksamkeit tritt. Wir werden uns deshalb denken können, dass der Werth K_z bei Ueberschreitung der Grenzfläche beider Metalle in den Werth K_c nicht sprungweise übergeht, sondern continuirlich, aber innerhalb einer Grenzschicht, deren Breite mit dem Wirkungskreise der Molecularkräfte von gleicher Grössenordnung ist. Dann würde also die Grösse

$$P - K = P_c - K_c = P_z - K_z$$

in der elektrischen Grenzschicht, soweit keine anderen Kräfte gleichzeitig auf diese einwirken, constanten Werth behalten können, und die Dichtigkeit der Elektricität in der kleinen 342
Entfernung x von der Grenzfläche gegeben sein durch die Gleichung:

$$-4\pi\varepsilon = \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = +\frac{\partial^2 K}{\partial x^2}.$$

Dies ergiebt also einen endlichen Werth der elektrischen Dichtigkeit und demgemäss auch einen endlichen Werth der elektrischen Arbeitsgrösse. Andere moleculare Kräfte können möglicherweise auch noch Einfluss haben, die von der Bindung elektrischer Aequivalente an die ponderabelen Atome, wie sie in den Elektrolyten sich zeigt, herrühren. Solche sind von

B. Riemann[1]) in seiner „Theorie des Rückstandes elektrischer Bindungsapparate“ berücksichtigt worden.

Es liegt kein Grund vor, die Existenz der mit K bezeichneten Kräfte auf die gut leitenden Körper zu beschränken, und in der That reihen sich die Erscheinungen der Reibungselektricität, von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, den galvanischen Ladungen in ganz ungezwungener Weise an.

Wenn zwei Metalle voneinander abgehoben werden, so bleibt ihre Ladung diejenige, die im Momente der letzten Berührung an einem Punkte der Flächen bestand, weil die Elektricität mit einer Geschwindigkeit, gegen welche die der mechanischen Bewegung verschwindet, sich in das Gleichgewicht setzt. Diese übrigbleibende Ladung ist deshalb auch von sehr unbeständiger Grösse, weil die Lage der Platten im Momente, wo ihre letzte Berührung aufhört, immer kleine Unterschiede zeigen wird, die sehr grossen Einfluss auf die Dichtigkeit ihrer noch bestehenden elektrischen Ladung haben können. Wenn aber einer oder beide Körper isolirend sind, so kann die Entladung nur sehr unvollständig erfolgen, und die an der früheren Grenzfläche gebundenen Elektricitäten werden dann getrennt und frei. Dass sie dabei sehr hohe Werthe der Potentialfunction erreichen können, zeigt eine einfache Berechnung.

343 Nehmen wir an, dass eine Kupfer- und Zinkplatte, kreisrund vom Radius R, deren elektromotorische Kraft wir gleich A setzen wollen, eine Doppelschicht vom Abstande D ausgebildet hätten und ohne Entladung getrennt werden könnten, so wäre bei der elektromotorischen Kraft A und dem Abstande D:

$$+4\pi\varepsilon = \frac{A}{D},$$

und das Quantum der auf jeder einzelnen Scheibe angehäuften Elektricität:

$$\pi R^2 . \varepsilon = \frac{AR^2}{4D}.$$

Diese Masse auf jeder der leitenden Scheiben, nachdem

1) Gesammelte Werke. S. 345. Leipzig 1876.

sie voneinander entfernt sind, im Gleichgewichte vertheilt, würde die Dichtigkeit

$$e = \tfrac{1}{2}\frac{R\varepsilon}{\sqrt{R^2-\varrho^2}}$$

geben und das Potential

$$P = \tfrac{1}{2}\pi^2 R\varepsilon = +\tfrac{1}{8}\pi\frac{RA}{D}.$$

Setzen wir $R = 10$ cm und D gleich einem Milliontel Millimeter, so würde die Potentialdifferenz gegen eine zur Erde abgeleitete Platte des anderen Metalls dadurch auf das 39270000-fache gesteigert.

Da nach Sir W. Thomson's Messungen[1]) eine Batterie von 5510 Daniell'schen Elementen im Stande ist, einen Funken von $\frac{1}{8}$ cm Länge zwischen sehr schwach gekrümmten Platten hervorzubringen, so würde, wenn A gleich der Kraft von einem Daniell gesetzt wird, jene Platte Funken von 891 cm Länge hervorbringen können, wenn die Proportionalität der Schlagweite mit der Potentialdifferenz bis zu solchen Entfernungen reichte.

Diese Berechnung lässt erkennen, dass bei vollkommener Isolation auch elektromotorische Kräfte, die viel kleiner wären als die galvanische Spannung zwischen Kupfer und Zink, Wirkungen, wie sie in unseren Elektrisirmaschinen vorkommen, 344 erzeugen könnten, und andererseits, dass es zur Erzielung starker Wirkungen dieser Art wesentlich auf möglichst vollständige Leitungsunfähigkeit mindestens eines der geriebenen Körper ankommen wird, was mit der praktischen Erfahrung vollkommen übereinstimmt.

Die Reibung unter mässigem Drucke wäre hiernach als das Mittel zu betrachten, um eine sehr innige und ausgedehnte Berührung der beiden elektrisch differenten Körper unter Beseitigung aller ihrer Oberfläche anhaftenden fremdartigen Schichten zu bewirken. Allerdings ist eine Spannungsreihe für die Reibungselektricität nur sehr unvollständig nachzuweisen, und das Verhalten verschiedener Körper zueinander

1) Papers on Electrostatics p. 259.

wechselt unter scheinbar sehr geringfügigen oder auch wohl gar nicht erkennbaren Modificationen. Dies erklärt sich zum Theil daraus, dass nur die oberflächlichste Schicht, vielleicht von einem Milliontel Millimeter Dicke über die Wirkung entscheidet. Diese kann verändert sein, ohne dass wir es erkennen; sie kann durch das Reiben entfernt werden, und eine zwischen ihr und der inneren Substanz entwickelte elektrische Ladung kann zum Vorschein kommen. Oder es können ältere Ladungen des Isolators ihre Rückstände zurückgelassen haben und durch eine entgegengesetzte Ladung der Oberfläche nach aussen unwirksam geworden sein. Wird diese dann durch Reibung entfernt, so kann es jene frühere Elektrisirung sein, die zuerst zum Vorschein kommt. Dadurch erklären sich wohl viele der Unregelmässigkeiten, welche bei der Reibung von Körpern eintreten, die in der Spannungsreihe einander sehr nahe stehen.

So lange die geriebenen beiden Körper eng aneinander liegen, werden die entsprechenden elektrischen Doppelschichten durch die Anziehung der ponderabelen Molekeln festgehalten, und ihre Potentialfunction ist von geringem Werthe, da zwei entgegengesetzte Schichten eng aneinander liegen. Wo sie sich aber voneinander trennen, wird ihr Potential schnell steigen, und da zwischen einem stark geladenen Isolator und einem
345 Leiter auch Funken überschlagen können, welche wahrscheinlich mit dem Transport losgerissener und elektrisirter ponderabeler Theilchen verbunden sind, so wird unmittelbar hinter der Trennungslinie beider Körper die Gefahr theilweiser Vereinigung der getrennten Elektricitäten bestehen, wenn der eine von beiden hinreichendes Leitungsvermögen hat, um das zu Funkenentladungen nöthige schnelle Herbeiströmen der Elektricität zu gestatten.

Dieser Gefahr entgeht man bei der gewöhnlichen Construction der Elektrisirmaschinen dadurch, dass man an den hinteren Rand des Reibzeuges ein isolirendes Gewebe befestigt, welches in einem ähnlichen elektrischen Gegensatze zur Scheibe steht, wie die amalgamirte metallische Fläche. Unter diesen Umständen dauert die Bindung der elektrischen Doppelschicht durch Molecularkräfte bis an den Trennungsrand des gefirnissten

Seidenzeuges, und hier können zwischen den beiden Isolatoren Glas und Seide keine erheblichen Funkenentladungen mehr eintreten.

Der Anfang des Reibzeuges muss dagegen gut zur Erde abgeleitet sein, um positive Elektricität an die neu ankommenden, gegen den Conductor entladenen Theile der Scheibe abgeben, beziehlich deren negative Elektricität ableiten zu können. Die Combination eines nur am Anfange leitenden, am Ende isolirenden Systems für das Reibzeug entspricht in dieser Beziehung beiden Anforderungen.

Um die Rückentladungen jenseits der Trennungslinie der geriebenen Körper in einfachster Weise zu sehen, braucht man nur im Dunkeln eine Elektrisirmaschine zu beobachten, an der man entweder die seidenen Anhängsel des Reibzeuges abgenommen hat, oder die man rückwärts dreht. Wenn man in den Spalt zwischen den Rand des Reibzeuges und der heraustretenden Scheibe hineinblickt, sieht man den dauernden Kranz von Lichtbüscheln, welche die freiwerdenden Theile der Scheibe theilweise wieder gegen das Reibzeug entladen. Wenn man dagegen in normaler Richtung dreht, und die Seidenlappen sich
346 an die Scheibe anlegen, ist an deren freiem Rande nichts von einer Lichterscheinung zu sehen.

Ein wie grosser Theil der Elektricität der Scheibe sich rückwärts entladet, wenn der Hinterrand des Reibzeuges ungedeckt ist, zeigt sich, wenn man die Elektricität der Maschine in eine Maassflasche treten lässt und die Zahl der Umdrehungen notirt, welche zwischen zwei Entladungen der Flasche vergehen. Die Arme des Conductors einer Maschine mit zwei Reibzeugen hatte ich bei einem solchen Versuche in die Mitte zwischen den Rand der Seide und des folgenden Reibzeuges gebracht, sodass der Weg der geriebenen Theile der Scheibe durch die Luft bis zum Conductor beim Vorwärts- und Rückwärtsdrehen gleich gross war. Dennoch gab die Scheibe im ersteren Falle, wo der Schutz durch die Seide eintrat, doppelt soviel Elektricität an den Conductor ab, als im letzteren Falle, obgleich im ersteren der Weg der geriebenen Glasfläche um fast einen Quadranten, den sie unter der Seide zurücklegte, länger war. Daraus ergiebt sich, dass, wenn die Scheibe ungedeckt den

leitenden Theil des Reibzeuges verlässt, etwa die Hälfte der angehäuften Elektricität sich in das Reibzeug rückwärts entladet.

Die Lichterscheinung, welche man im Dunkeln an einem Barometer sieht, wenn die Kuppe des Quecksilbers im Vacuum sich abwärts bewegt, ist derselben Art.

Schleift also ein Halbleiter, z. B. Leder auf einer Glasfläche, wobei sich das Glas positiv, das Leder negativ ladet, so wird die positive Elektricität des Glases an der Trennungslinie theilweise auf das Leder zurückschlagen müssen, während das halb entladene Glas, wo es den vorderen Rand einer neuen Lederfläche erreicht, wieder positive Elektricität dem Leder entzieht, negative an dasselbe abgeben wird. Daraus erklären sich höchst einfach die sogenannten Reibungsströme, welche
347 Hr. Zöllner[1]) beschrieben hat. Verstärkt werden dieselben natürlich in hohem Maasse, wenn man den Enden des Reibzeuges gute metallische Leiter anlegt, wie es die Galvanometerdrähte, beziehlich die mit diesen verbundenen und die Enden der Reibzeuge umfassenden Stanniolstreifen[2]) in den Zöllner'schen Versuchen waren. Könnte man jeden Verlust des geriebenen Glases an Elektricität vermeiden von dem Momente an, wo es den hinteren Rand des Reibzeuges verlässt, bis zu dem, wo es sich wieder anlegt, so würden auch diese angeblichen Reibungsströme aufhören. Da aber ausser der Entladung gegen den Hinterrand des Reibzeuges bei stark elektrisirten Scheiben auch noch die Luft, der in dieser schwebende Staub, mangelhafte Isolirung des Glases, Büschelentladungen gegen ziemlich entfernte Conductoren Verluste herbeiführen können, so werden sich Spuren eines elektrischen Spannungsunterschiedes zwischen dem vorderen und hinteren Rande des Reibzeuges wohl immer auffinden lassen.

Dass auch die besten Isolatoren ein gewisses Leitungsvermögen haben, zeigen die Rückstandserscheinungen der Leydener Flaschen und Hrn. Wüllner's Versuche, wonach bei längerer Einwirkung vertheilender elektrischer Kräfte schliesslich auch in allen isolirenden Körpern die dem elektrischen Gleichgewichtszustande entsprechende Elektricitätsvertheilung eintritt. Dadurch wird es möglich, dass auch bei Isolatoren die elektrische Ladung ihrer sich berührenden Grenzschichten durch gegenseitigen Austausch entgegengesetzter Elektricitäten eintritt, wie bei Metallen. Da die Strecken, durch welche die Elektricität hierbei fortzuleiten ist, nur Milliontheile eines Millimeters betragen, und innerhalb dieser kurzen Strecke ein endliches Potentialgefälle, d. h. eine ausserordentlich grosse elektromotorische Kraft wirkt, so werden erhebliche Mengen von Elektricität schon in sehr kurzer Zeit übertreten können, wenn auch die Herstellung des vollen Gleichgewichtszustandes 348
viele Stunden in Anspruch nehmen sollte, wie es z. B. bei den Rückstandserscheinungen der Leydener Flaschen der Fall ist. Dass übrigens in den gewöhnlichen Elektrisirmaschinen die Zeit des Durchganges durch das Reibzeug zur vollen Ladung der Scheibe nicht genügt, zeigt sich darin, dass man bei langsamerem Drehen weniger Umdrehungen zur Ladung einer Maassflasche braucht als bei schnellerem, gute Isolation vorausgesetzt.

Einen eigenthümlichen mittleren Fall, der sich zwischen die Elektricitätserregung durch den galvanischen Gegensatz ruhender Körper und die durch gleitende Reibung fester Körper einschaltet, bilden die Erscheinungen, die beim Fliessen benetzender Flüssigkeiten längs einer festen Wand eintreten. Obgleich hierbei die äusserste Flüssigkeitsschicht in den meisten Fällen wahrscheinlich unverschiebbar fest an der benetzten Wand haftet, wofür wir im Folgenden noch neue Belege finden werden, und also eigentlich in der Nähe der Wand nur Flüssigkeit gegen Flüssigkeit sich verschiebt, so finden wir doch, dass ponderomotorische und elektromotorische Kräfte auftreten, die vom Einflusse der berührenden Wand herrühren. Das letztere hat Hr. G. Quincke sowohl für die Fortführung der Flüssigkeit unter Einwirkung elektrischer Ströme, wie für die elektromotorischen Kräfte, die durch Bewegung der Flüssigkeit entstehen, meines Erachtens in sehr ausreichender Weise

1) Pogg. Ann. Bd. CLVIII. S. 479—539, 1876. Ich erwähne die Sache hier, da sich zeigt, dass nicht alle Physiker die Ursache dieser Erscheinung gemerkt haben.

2) l. c. Taf. VI Fig. 4 mit *s* bezeichnet.

gezeigt. Eine willkommene Ergänzung seines Beweises giebt die kürzlich erschienene Arbeit von Hrn. J. Elster.[1]) Dieses Gebiet von Erscheinungen zeichnet sich dadurch aus, dass namentlich von den Herren G. Wiedemann und G. Quincke eine Anzahl bestimmter quantitativ definirter Gesetze der Erscheinungen nachgewiesen worden sind. Die Art der Flüssigkeitsbewegung, die dabei vor sich geht, ist wenigstens in denjenigen Fällen, wo in hinreichend engen Röhren und bei
349 mässiger Strömungsgeschwindigkeit die Wirkungen der Flüssigkeitsreibung Zeit haben, sich vollständig zu entwickeln und einen stationären Zustand herbeizuführen, wohl bekannt, theoretisch ableitbar und nach Poiseuille's Vorgange durch eine Reihe von Beobachtern mit den thatsächlichen Erscheinungen verglichen.

Ich werde im Folgenden zu zeigen versuchen, dass die durch das Experiment gefundenen Gesetze dieser Erscheinungen sich vollständig aus der an die Spitze gestellten Voraussetzung über die Natur der galvanischen Spannungsunterschiede herleiten lassen, wenigstens in denjenigen Fällen, wo die Bewegung der Flüssigkeit die den Poiseuille'schen Gesetzen zu Grunde liegenden Strömungsbedingungen einhält.

Die Voraussetzungen meiner Erklärung sind also folgende: Die Flüssigkeit steht in galvanischem Gegensatze gegen die Wand des Gefässes, und beide bilden längs ihrer Grenzfläche eine elektrische Doppelschicht aus. Der in die Flüssigkeit fallende Theil dieser Schicht ist in der Regel (abgesehen von den durch Hrn. G. Quincke nachgewiesenen Ausnahmen) positiv. Derselbe hat eine ausserordentlich geringe, aber doch nicht verschwindende Dicke. Die gegen die Grenzfläche gekehrte Seite dieser Wand haftet (wenigstens in den Fällen, auf die sich die experimentell gefundenen Gesetze beziehen) unverschiebbar an der Wand; der Rest ist verschiebbar, aber der inneren Reibung der Flüssigkeit unterworfen. Wird durch die Flüssigkeit ein elektrischer Strom geleitet, der ein Potentialgefälle, also auch ponderomotorische elektrische Kräfte hervorbringt, die auf elektrisch geladene Theile zu wirken im

1) Wied. Ann. Bd. VI. S. 553. 1879.

Stande sind, so treiben diese zunächst die positiv geladene Wandschicht der Flüssigkeit mit fort. Wegen der inneren Reibung der Flüssigkeit hat dies aber die Folge, dass der ganze Querschnitt der Röhre dieselbe Bewegung annimmt, wenn kein hydraulischer Gegendruck widersteht. Ist ein solcher vorhanden, so addirt sich die durch den Druck bedingte Flüssigkeitsbewegung zu der durch die elektrischen Anziehungskräfte bedingten. Treibt der Druck gerade so viel 350
Flüssigkeit rückwärts durch jeden Querschnitt der Röhre, als die elektrische Kraft vorwärts treibt, so tritt ein stationärer Stand der Flüssigkeit ein, wobei längs der Wand der Röhre der Strom im Sinne der elektrischen Kraft, im Centrum im Sinne des hydrostatischen Druckes vor sich geht.

Wirkt andererseits nicht eine äussere elektromotorische Kraft auf die Röhre ein, sondern ein hydrostatischer Druck, der zunächst das Wasser forttreibt, so werden mit diesem auch die inneren Theile der elektrisch geladenen Grenzschichten der Flüssigkeit fortgetrieben. Solange diese sich mit gleichbleibender Geschwindigkeit parallel der Röhrenwand verschieben und daher fortdauernd gleichmässig unter dem Einflusse von deren galvanischen Kräften bleiben, wird ihr elektrisches Gleichgewicht nicht gestört. Jenseits des Ausflussendes der Röhre aber werden sie entweder durch Wirbelbewegung von der Wand losgerissen, oder wenn sie an dieser bleiben, wegen verminderter Strömungsgeschwindigkeit in dickerer Schicht zusammengedrängt. Durch beide Processe wird ihre positive Ladung ganz oder theilweise dem bindenden Einflusse der negativen Schicht in der Wand entzogen und frei werden.

Am Anfange des Rohres andererseits werden neue Schichten an die Wand treten, und da letztere schon negativ geladen ist, werden sie ihre positive Elektricität dem Reste der Flüssigkeit entnehmen, negative darin lassen müssen.

Die vor dem Anfange des Rohres angesammelte negative und die jenseits des Endes gesammelte positive Elektricität werden sich theils durch die Flüssigkeitssäule des Rohres, theils durch jede andere Leitung, die ihnen geboten wird, wieder ausgleichen. In einer solchen Leitung wird also ein galvanischer Strom sich zeigen. Wenn keine anderweitige Leitung da ist,

wird sich die elektrische Potentialdifferenz zwischen den Enden des Rohres so weit steigern müssen, bis durch Leitung im Rohre so viel Elektricität zurückfliesst, als durch Convection mit den Wassertheilchen vorwärts getrieben wird.

351 In den wesentlichen Grundzügen stimmt diese Erklärung mit derjenigen überein, welche Hr. G. Quincke[1]) gegeben hat. Derselbe hat nur die Bewegungen der reibenden Flüssigkeit damals nicht im Einzelnen soweit bestimmen können, als es mit Hülfe unserer gegenwärtigen Kenntnisse möglich ist, und deshalb quantitative Bestimmungen aus seinen theoretischen Betrachtungen nur für wenige der einfachsten Verhältnisse herleiten können.

Für eine Reihe von Fällen liegen die hinreichenden experimentellen Data vor, um auch die Grösse der galvanischen Spannung zwischen Flüssigkeit und Wand zu berechnen, die nach der eben skizzirten Theorie vorausgesetzt werden muss. Es zeigt sich, dass diese sich durchaus nicht weit von den zwischen Metallen beobachteten Werthen der galvanischen Kraft entfernt, und nur der elektromotorischen Kraft eines oder weniger Daniell'scher Elemente gleich zu setzen ist.

§ 1. Flüssigkeit durch einen elektrischen Strom fortgetrieben.

Wir denken uns leitende Flüssigkeit in einer isolirenden cylindrischen Röhre enthalten, an der Grenze beider eine elektrische Doppelschicht, deren Dicke wir als verschwindend klein gegen die linearen Dimensionen des Röhrenquerschnittes ansehen. Die Axe der Röhre sei Axe der x, die Geschwindigkeit der Flüssigkeit dieser parallel sei u, die Geschwindigkeitscomponenten senkrecht zur Axe der Röhre seien dagegen überall gleich Null, dann muss nach den hydrostatischen Gesetzen in einer incompressibelen Flüssigkeit sein:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0,$$

d. h. u kann nur noch Function von y und z sein. Ich bemerke, dass die hier vorausgesetzte Strömungsweise in hinreichend langen engen Röhren nicht nothwendig vom Anfange 352 der Röhre an besteht, aber in deren entfernteren Strecken unter dem Einflusse der Reibung zu Stande kommt und dann bis zum Ende der Röhre so bleibt. Es ist dies die Art der Bewegung, für welche die Gesetze von Poiseuille gelten.

1) Pogg. Ann. Bd. CXIII. S. 513—598. 1861.

Bezeichnen wir weiter den hydrostatischen Druck mit p, die Reibungsconstante der Flüssigkeit mit k^2 und die elektrische Kraft, die in Richtung der x auf die Volumeneinheit der Flüssigkeit wirkt, mit X, so ist die Strömungsgleichung für den stationären Strom:

$$X - \frac{\partial p}{\partial x} = -k^2\left[\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right]. \qquad (1)$$

Es sei ε die elektrische Dichtigkeit der äusseren Flüssigkeitsschichten, welche ebenfalls nur Function von y und z, nicht von x ist; ferner sei J die Stromintensität, σ der specifische Widerstand der Flüssigkeit, φ die elektrische Potentialfunction, alle diese Grössen nach elektrostatischem Maasse gemessen, und Q der Querschnitt der Röhre, so ist nach Ohm's Gesetz:

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{J \cdot \sigma}{Q}$$

und:

$$X = -\varepsilon \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \varepsilon \cdot \frac{J \cdot \sigma}{Q}. \qquad (1a)$$

Die Gleichungen (1) und (1a) vereinigen sich zu:

$$-\frac{\varepsilon \cdot J \cdot \sigma}{Q} + \frac{\partial p}{\partial x} = k^2\left[\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right]. \qquad (1b)$$

Da u und ε von x unabhängig sein sollen, wird dasselbe hiernach auch für $\partial p/\partial x$ gelten. Dies wird also constant gesetzt werden können:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{P}{L},$$

wo P den Druckunterschied an den Enden der Röhre, und L deren Länge bezeichnet.

Die Grenzbedingung für die bewegte Flüssigkeit an der Gefässwand, wenn diese im Stande ist, längs dieser Wand 353

zu gleiten, wäre, wenn l die Gleitungsconstante der reibenden Flüssigkeit bezeichnet und N die nach innen gerichtete Normale:

$$\overline{u} = l \frac{\partial u}{\partial N}. \tag{1c}$$

Um die Gleichungen (1b) und (1c) zu erfüllen, können wir die Function u in zwei Theile zerlegen:

$$u = u_0 + u_1, \tag{2}$$

sodass:

$$\frac{P}{L} = k^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_0}{\partial z^2}\right), \tag{2a}$$

$$-\frac{\varepsilon \cdot \sigma J}{Q} = k^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial z^2}\right), \tag{2b}$$

$$\overline{u_0} = l \cdot \frac{\partial u_0}{\partial N}, \tag{2b}$$

$$\overline{u_1} = l \cdot \frac{\partial u_1}{\partial N}. \tag{2c}$$

Diese Annahme erfüllt die durch die Differentialgleichungen vorgeschriebenen Bedingungen. Die Bewegung u_0 ist die, welche in reibender Flüssigkeit unter dem Einflusse eines hydrostatischen Druckes eintritt, u_1 dagegen ist die, welche die elektrische Kraft ohne hydrostatischen Druck hervorbringen würde; beide superponiren sich einfach.

Vergleichen wir mit der Gleichung (2b) die aus den Gesetzen der elektrischen Potentialfunctionen mit Berücksichtigung von $\partial^2\varphi/\partial x^2 = 0$ fliessende Gleichung:

$$-4\pi\varepsilon = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2},$$

so ergiebt sich daraus:

$$0 = \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\left[\varphi - \frac{4\pi k^2 Q}{J\sigma} u_1\right],$$

woraus folgt, da φ bei constantem J linear von x abhängig ist, u_1 aber gar nicht, dass:

$$\varphi - \frac{4\pi k^2 Q}{J\sigma} u_1 = C - \frac{\sigma J}{Q} + by + cz,$$

wo C, b, c Integrationsconstanten sind.[1])

1) Ein Druckfehler im Factor des x verbessert (1881).

Die Gleichung (2c) ergiebt hiernach an der Grenzfläche: 354

$$\varphi_a - l \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N} = C - \frac{\sigma J x}{Q} + (\overline{by} + \overline{cz}) - l \cdot \left(b \frac{\partial y}{\partial N} + c \frac{\partial z}{\partial N}\right).$$

Da φ die Potentialfunction der rings um das Rohr gleichmässig verbreiteten Doppelschicht ist, so wird sie, falls nur die Dicke dieser Schicht überall gegen den Krümmungshalbmesser der Fläche verschwindet, an allen Theilen des Umfanges den gleichen Werth haben müssen, und die von y und z abhängigen Glieder der letzten Gleichung müssen verschwinden, d. h. $b = c = 0$. In der Mitte des Rohres, wo $\varepsilon = 0$, können wir dann setzen:

$$\varphi_i = -\frac{\sigma J}{Q} x$$

und erhalten also:

$$\varphi_a - \varphi_i - l \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N} = C.$$

Demnach wird der Werth der Strömung sein:

$$\frac{4\pi k^2 Q}{J\sigma} u_1 = \varphi - \varphi_a + l \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N}. \tag{3}$$

Wenn keine Differenz des hydrostatischen Druckes an den beiden Enden der Röhre stattfindet, so wird die andere Stromcomponente $u_0 = 0$ sein, und u_1 ist die einzige vorkommende. Die gesammte durch jeden Querschnitt der Röhre fliessende Flüssigkeitsmenge U_1 hängt also dann auch nur von dieser ab. Unter der gemachten Voraussetzung, wonach die Dicke der elektrischen Schicht, innerhalb deren kleinere Werthe von u_1 vorkommen, gegen die Dimensionen des Querschnittes Q der Röhre verschwindet, können wir den Werth von u_1, der in der Mitte der Röhre constant ist, im ganzen Querschnitte derselben als constant betrachten und erhalten also:

$$U_1 = \frac{\sigma \cdot J}{4\pi k^2}\left[\varphi_i - \varphi_a + l \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N}\right], \tag{3a}$$

welcher Werth von den Dimensionen der Röhre unabhängig ist.

Bezeichnen wir ferner mit A die elektromotorische Kraft, 355 die den Strom J in der Länge L des Rohres unterhält, so ist:

$$\frac{J \cdot \sigma \cdot L}{Q} = A,$$

also können wir den Werth der Ausflussmenge auch in die Form bringen:

$$U_1 = \frac{Q\,A}{4\pi L k^2}\left[\varphi_i - \varphi_a + l\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right], \qquad (3b)$$

welcher Werth von dem Leitungswiderstande der Flüssigkeit unabhängig ist.

Poröse Thonplatten können wir als Wände betrachten, die von einem Systeme feiner Poren durchzogen sind. Versuche über das Gewicht Wasser, welches eine gewöhnliche für galvanische Batterien bestimmte Zelle einsaugt, und über das specifische Gewicht der nassen Zelle, zeigten, dass der feste Thon etwa doppelt soviel Raum einnimmt, als die Porencanäle, die er übrig lässt. Wenn man dann annimmt, dass Porencanäle von kreisförmigem Querschnitte gleichmässig nach allen Richtungen durch den Thon verlaufen, so ergiebt die Durchgängigkeit für Druckdiffusion, wie sie aus einer Anzahl von Versuchen der Herren G. Wiedemann und Quincke für die gebrauchten Thonwände erhellt, dass der mittlere Durchmesser dieser Canäle auf $\frac{1}{13}$ bis $\frac{1}{40}$ mm zu berechnen wäre, sodass derselbe immerhin noch sehr gross wäre verglichen mit der muthmaasslichen Dicke der elektrischen Grenzschichten. Die hierauf bezügliche Voraussetzung unserer Rechnung ist also bei den Versuchen mit Thonplatten als erfüllt anzusehen. Da es nur auf den letzteren Punkt ankommt, unterlasse ich es hier einzelne Berechnungen auszuführen. Auch liegen mir noch keine Fälle vor, wo alle zur Rechnung nöthigen Data an ein und derselben regelmässig gestalteten Thonplatte gewonnen worden wären.

Die Anzahl der Röhren wächst proportional der Oberfläche, ihre Länge proportional der Dicke des gebrauchten
356 Plattenstücks. Bei gleichbleibender Beschaffenheit der Thonplatten und der Flüssigkeit muss also nach Gleichung (3b) die Menge der ohne hydrostatischen Druck durchfliessenden Flüssigkeit proportional dem Potentialunterschiede an beiden Seiten der Platte, ihrer Oberfläche und umgekehrt proportional der Dicke derselben sein, wie es Hr. G. Wiedemann[1]) gefunden

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXVII. S. 321—351. 1852.

hat. Die wässrigen Flüssigkeiten fliessen in den Thonplatten in der Richtung der positiven Elektricität, müssen also selbst gegen die Thonwand positive Spannung angenommen haben. Bei gleichbleibender Intensität des Stromes dagegen hat, wie Gleichung (3a) erkennen lässt, die Dicke L der Platte keinen Einfluss, und auch ihre Oberfläche nicht, da in jeder einzelnen Röhre die Intensität umgekehrt proportional der Anzahl N der Röhren sich verändert, und also das Product NJ constant bleibt, was ebenfalls in Uebereinstimmung mit Hrn. G. Wiedemann's Versuchen ist. Derselbe hat in § 5 seiner zweiten Abhandlung über die Bewegung der Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen galvanischen Säule[1]) eine Reihe von Messungen gegeben, aus denen sich die Potentialdifferenz $(\varphi_i - \varphi_a)$ berechnen lässt, unter der Voraussetzung, dass keine Gleitung stattfand. Wir werden übrigens nachher bei der Discussion der Versuche von Hrn. Quincke sehen, dass bestimmte Thatsachen gegen das Vorkommen der Gleitung in ähnlichen Fällen sprechen.

In den genannten Versuchen ist die Menge des durch den Strom abgeschiedenen Kupfers voltametrisch bestimmt worden. Nun zersetzt nach R. Bunsen Weber's elektromagnetische Stromeinheit in der Secunde 0,0092705 mgr Wasser. Oder da das Aequivalent des Kupfers Cu zu dem des Wassers H_2O sich wie 63,3 : 18 verhält, und da nach Kohlrausch jun. ein Daniell eine elektromotorische Kraft D gleich 11,71 Weber-Siemens hat, so giebt ein Daniell im Kreise, dessen Widerstand gleich einer Siemens'schen Einheit S ist, 0,38176 mg
357 Kupfer in der Secunde, welche Grösse wir mit γ bezeichnen wollen. Ist also die Kupfermenge g mg durch einen Strom, der t Secunden dauerte, abgeschieden, so ist:

$$Jt = \frac{g\,.\,D}{\gamma\,.\,S},$$

wo D die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes bezeichnet.

Also nach Gleichung (3a):

$$\frac{\gamma\,Ut\,.\,S}{g\,D} = \frac{\sigma}{4\pi k^2}(\varphi_i - \varphi_a).$$

1) Pogg. Ann. Bd. XCIX. S. 199. 1856.

Hr. G. Wiedemann hat σ angegeben in Einheiten, die dem Widerstande des Platins entsprechen, d. h. gleich dem Widerstande von einem Platinwürfel von 1 mm Seite sind. Der Widerstand eines solchen Cubus voll Quecksilber ist 0,001 Siemens; das Leitungsvermögen des Platins verhält sich nach Matthiessen zu dem des Quecksilbers wie $10{,}53 : 1{,}63 = 6{,}46 : 1$. Also ist der Widerstand des Platinwürfels gleich S/m, wenn wir $m = 6460/\text{mm}$ setzen. An Stelle der Grösse b ist dann, wenn b' die Wiedemann'sche Zahl bedeuten soll, zu setzen:

$$b = b' \cdot \frac{S}{m}.$$

Die Grösse $k_0{}^2$ für Wasser von 15° ist nach Poiseuille gleich 1,1441 mg/mm-sec.[1]) Hr. Wiedemann hat das Verhältniss der Ausflusszeit τ der Lösung zu der eines gleichen Volumens Wasser angegeben. Dann ist $k^2 = k_0{}^2 \cdot \tau$. Also unsere Gleichung wird nach diesen Substitutionen:

$$\frac{\varphi i - \varphi a}{D} = \frac{4\pi k_0{}^2 \cdot \gamma \cdot m}{D^2} \cdot \frac{Ut}{g} \cdot \frac{\tau}{\sigma'}.$$

Die linke Seite der Gleichung giebt den Werth der gesuchten Potentialdifferenz, ausgedrückt in Theilen der in einem
358 Daniell'schen Elemente auftretenden. Rechts ist die Grösse D^2 nach elektrostatischem Maasse zu messen, wo ihr Werth ist:

$$D = 0{,}374 \frac{\sqrt{\text{mm-mg}}}{\text{sec}}.$$

Die Grösse Ut ist bei uns ein Volumen, was in Cubikmillimetern zu geben ist.

Die von Hrn. G. Wiedemann angegebenen Data machen es möglich, die Werthe des elektrischen Moments, soweit es in die Flüssigkeit fällt, für folgende vier Flüssigkeiten zu berechnen.

1) Dieselbe würde nach der Bezeichnungsweise meiner mit Hrn. v. Piotrowski ausgeführten Arbeit (siehe oben S. 215 und 218) mit $k^2 h$ zu bezeichnen sein, wo h die Dichtigkeit der Flüssigkeit bezeichnet. (Im Original ist die Zahl falsch citirt; die letzte Columne der folgenden Tabelle ist demgemäss verbessert. 1881.)

In 1000 ccm Lösung sind enthalten von	mg	Volumen der übergeführten Flüssigkeit cmm	Menge des abgeschiedenen Kations in mg	Verhältniss der Ausflusszeit zu der eines gleichen Volumens Wasser	Widerstand der Lösung σ', der des Platins gleich 0,001 gesetzt	$\varphi i - \varphi a$ in Daniell's
			Schwefelsäure.			
			Cu			
SO_3	76,56	2800	3770	1,166	179,0	1,2265
	47,36	1510	1174	1,095	289,3	1,2338
			Kupfervitriol.			
			Cu			
$CuSO_4$	149,38	13090	1181	1,417	2247	1,7717
$+ 5 H_2O$	97,544	12210	904	1,238	3076	1,3781
	89,125	15930	923	1,213	3258	1,6290
			Kupfernitrat.			
			Cu			
$Cu(NO_3)_2$	82,258	3010	1453	1,138	1434	0,4168
	71,852	4360	1903	1,118	1559	0,4165
	64,037	6100	1977	1,103	1695	0,5089
	42,010	2540	550	1,061	2409	0,5157
			Silbernitrat.			
			Ag			
$AgNO_3$	79,74	5730	2239	1,014	1876	1,1964
	79,46	7600	2765	1,014	1878	1,2832
	29,867	12955	1342	1,003	4656	1,8637

Die ersten drei Zahlencolumnen sind aus Hrn. Wiede- 359
mann's Versuchen in Pogg. Ann. XCIX. S. 199 bis 205 entnommen, die vierte aus den Angaben ebenda S. 222 bis 224, die fünfte aus denen ebenda S. 227 bis 228, die letzten beiden durch Interpolation gewonnen, welche in Bezug auf die Widerstände leichter auszuführen ist an deren reciproken Werthen, d. h. den Leitungsvermögen, die dem Salzgehalte nahezu proportional sind. Die letzte Columne giebt die von mir berechneten Werthe der Potentialdifferenz zwischen Innerem und Grenze der Flüssigkeit für die Poren von Thonscheidewänden. Sie liegen bei jedem einzelnen Elektrolyten einander sehr nahe, haben Werthe, die die elektromotorische Kraft von 2 Daniell nicht übertreffen, und steigen im allgemeinen für

verdünntere Lösungen. Nur beim Kupfervitriole scheint ein Steigen auch für concentrirtere Lösungen einzutreten.

§ 2. Drucksteigerung durch elektrische Diffusion.

Den zweiten Theil der Stromgeschwindigkeit, welchen wir oben mit u_0 bezeichnet haben, und der durch den hydrostatischen Druck unterhalten wird, wollen wir zunächst unter der Voraussetzung eines kreisförmigen Querschnittes der Röhre bestimmen.

Die Gleichungen:

$$\frac{P}{L} = k^2\left(\frac{\partial u_0}{\partial y^2} + \frac{\partial u_0}{\partial z^2}\right), \tag{2}$$

$$u_0 = l\,.\,\frac{\partial u_0}{\partial N} \tag{3}$$

ergeben unter diesen Umständen den leicht zu verificirenden Werth:

$$u_0 = \frac{P}{4k^2L}(r^2 - R^2) - \frac{lPR}{2Lk^2}, \tag{4}$$

wo R den Radius der Röhre bezeichnet, und:

$$r^2 = y^2 + z^2.$$

Das durch jeden Querschnitt fliessende Flüssigkeitsvolumen U_0 ist demnach:

$$U_0 = 2\pi\int_0^R u_0\,.\,r\,dr = -\frac{\pi P R^4}{8k^2L} - \frac{\pi P R^3 l}{2k^2L}. \tag{4a}$$

360 Ist durch Einfluss des Stromes der Druck so gesteigert, dass der Wasserstand constant ist, so muss sein:

$$U_0 + U_1 = 0$$

oder:

$$0 = -\frac{\pi P}{8Lk^2}\left\{R^4 + 4R^3 l\right\} + \frac{R^2 A}{4k^2 L}\left\{\varphi_i - \varphi_a + l\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right\}. \tag{4b}$$

Wenn $l = 0$, folgt daraus:

$$\frac{\pi}{2}PR^2 = A(\varphi_i - \varphi_a). \tag{4c}$$

Dass der Flüssigkeitsdruck P, bis zu welchem die Flüssigkeit durch den elektrischen Strom hinaufgetrieben werden

kann, bei gleichbleibendem Röhrensysteme, und wie wir hinzufügen müssen, bei gleichbleibender Spannung zwischen Flüssigkeit und Wand, der elektromotorischen Kraft proportional ist, die zwischen beiden Seiten der Scheidewand wirkt, hat Hr. G. Wiedemann schon in seiner ersten Arbeit für Thonscheidewände erwiesen. Hr. Quincke[1]) hat dasselbe in capillaren Glasröhren für destillirtes Wasser gezeigt, durch welches er den Strom von 40 bis 81 Grove'schen Elementen leitete. Seine Versuche mit cylindrischen Röhren von verschiedenem Durchmesser haben ihn zu dem Ergebnisse geführt, dass die Steighöhe sei:

$$\frac{\Delta h\,.\,\sin\varphi}{22{,}9} = \frac{P}{\varepsilon g} = \frac{n\,b}{R^2}, \tag{4d}$$

worin b für destillirtes Wasser gleich 0,000 061 mm ist, n die Anzahl der Grove'schen Elemente bezeichnet und R den Radius der Röhre in Millimetern. Δh ist die Verschiebung der Wassersäule in Scalentheilen, von denen 22,9 auf ein Millimeter gehen, und φ der Neigungswinkel der Röhre gegen die Horizontale. P ist die bisher von uns gebrauchte Bezeichnung für den hydrostatischen Druck in absolutem Maasse, ε die 361 Dichtigkeit der Flüssigkeit, g die Intensität der Schwere. Dieses Resultat stimmt mit unserer, unter der Voraussetzung $l = 0$ entwickelten Gleichung (4c), wobei sich ergiebt:

$$\varphi_i - \varphi_a = \frac{\pi\varepsilon g b}{2G},$$

wo G die Grösse der elektromotorischen Kraft eines Grove'schen Elementes in absolutem elektrostatischem Maasse bedeutet. Setzen wir die elektromotorische Kraft von einem Daniell'schen Elemente gleich 0,374 $\frac{1}{\text{Sec.}}\sqrt{\text{mm.mg}}$ und die eines Grove'schen gleich 0,6387 derselben Einheit, so ergiebt sich für destillirtes Wasser an Glas:

$$\varphi_i - \varphi_a = 3{,}9346 \text{ Daniell.}$$

1) Pogg. Ann. CXIII. S. 541 ff. 1861. Auf S. 543 Zeile 7 ist ein Druckfehler, der in verschiedene Lehr- und Handbücher übergegangen ist. Es muss nämlich heissen, dass „die Steighöhe nahe umgekehrt proportional dem Quadrate des Röhrenradius ist", wie Hrn. Quincke's experimentelle Beweisführung und mathematische Formel deutlich zeigen.

Der Werth ist höher als die für Salzlösungen an Thonscheidewänden gefundenen Werthe. Aber auch jene Werthe wiesen schon auf einen höheren Werth des reinen Wassers hin.

Dagegen würden die Versuche ein anderes Resultat haben ergeben müssen, wenn die Gleitungsconstante l von Null verschieden gewesen wäre. Unter übrigens gleichen Bedingungen hätte dann der hervorgebrachte Druck P der Grösse $(R^2 + 4l.R)$ umgekehrt proportional sein müssen. Uebrigens würde unter diesen Umständen auch nicht die Potentialdifferenz $\varphi_i - \varphi_a$, sondern das sehr viel grössere Quantum $\partial\varphi/\partial N$, welches der Dichtigkeit der Belegung proportional ist, den Erfolg bestimmt haben.

Hr. Quincke hat auch Versuche mit Röhren angestellt, deren Querschnitt durch eingelegte cylindrische Glasfäden ringförmig gemacht war. Der mittlere Durchmesser dieser Fäden war theils aus dem Gewichte und der Länge derselben berechnet, theils direct mit einem Schraubenmikrometer unter dem Mikroskope gemessen. „Die nach beiden Methoden gefundenen Werthe der Durchmesser stimmten genügend überein“ (l. c. p. 529). Da die Röhren dabei horizontal lagen, so
362 ist anzunehmen, dass der Glasfaden im tiefsten Theile der Röhre der Wand angelegen hat. Die Berechnung der unter einem bestimmten Drucke hindurchströmenden Wassermenge kann nach dem von G. Kirchhoff für die Bestimmung der Vertheilung der Elektricität auf zwei benachbarten Kugeln angewendeten Verfahren[1]), nämlich mit Hülfe der an den beiden Kugeln oder Kreisen hin und her geworfenen elektrischen Spiegelbilder durchgeführt werden.

Wenn r der Halbmesser der Röhre ist, deren Axe mit der z-Axe zusammenfällt, und ϱ der Halbmesser des cylindrischen Stabes, der der Wand der Röhre anliegt, also $r - \varrho$ der Abstand zwischen der Axe der Röhre und der Axe des Stabes, so ist die Aufgabe eine Lösung der Differentialgleichung:

$$4B = \frac{P}{Lk^2} = \frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2} \qquad (5)$$

1) Crelle's Journal für r. u. angew. Mathematik LIX. S. 89—110

zu finden, für welche an der Oberfläche der Röhre:

$$x^2 + y^2 = r^2, \qquad (5a)$$

wie an der Oberfläche des Stabes:

$$(x - r + \varrho)^2 + y^2 = \varrho^2 \qquad (5b)$$

der Werth eintritt:

$$u = 0.$$

Eine solche Lösung ist:

$$u = B(x^2 + y^2 - r^2) + 2Br\varrho\,.\,V. \qquad (6)$$

Die Grösse V bedeutet hierin den reellen Theil einer transscendenten Function, welche letztere man auf die von Gauss in seiner Abhandlung über die hypergeometrischen Reihen behandelte Function:

$$\Psi_\sigma = \underset{k=\infty}{Limes}: \left\{ \sigma \log k - \frac{1}{\sigma+1} - \frac{1}{\sigma+2} \cdots - \frac{1}{\sigma+k} \right\} \qquad (6a)$$

zurückführen kann. Es ist nämlich V gleich dem reellen Theile der Differenz:

$$-\Psi_{\sigma_1} + \Psi_{\sigma_2}, \qquad (6a)$$

wo:

$$\sigma_1 = \frac{\varrho(x + yi)}{(x + yi - r)(r - \varrho)}, \qquad \sigma_2 = -\frac{r\varrho}{(x + yi - r)(r - \varrho)}.$$

Bei der Bildung des Integrals: 363

$$U_0 = \int u_0\, dx\, dy,$$

welches über den Zwischenraum beider Kreise zu erstrecken ist und die gesammte Strömungsmenge giebt, kann man die Quadraturen über die Transscendente V vermeiden, wenn man schreibt:

$$\int V.dx.dy = \frac{1}{4B}\int V.\left(\frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2}\right) dx\, dy$$

und die im Green'schen Satze für die Potentialfunctionen gebrauchten partiellen Integrationen ausführt, um das Integral über die Fläche in Integrale über die Umfangslinien zu verwandeln. Diese sind in diesem Falle leicht zu finden, wenn man ausserhalb des grossen Kreises:

$$u_0 = 0$$

setzt und im Inneren des kleinen:

$$u_0 = -2B(r - \varrho)(x - r).$$

Es wird dann der Werth von u_0 überall continuirlich, an den beiden Kreisen der Sprung seines Differentialquotienten gleich einer Constanten, und auszuschliessen sind von der Fläche des inneren Kreises schliesslich durch unendlich kleine umschliessende Kreise diejenigen Stellen, in denen die Grösse σ_1 gleich einer negativen ganzen Zahl wird, weil dort die entsprechende Function Ψ unendlich wird. Das Resultat ist:

$$U_0 = -\frac{\pi}{2} B (r^4 - \varrho^4) + 2\pi B r^2 \varrho^2 \Psi', \tag{7}$$

wo die Function:

$$\Psi' = \frac{\partial \Psi}{\partial \sigma}$$

für den Werth genommen ist:

$$\sigma = \frac{\varrho}{r - \varrho}.$$

Also:

$$\Psi' = \sum_{n=0}^{n=\infty} \left\{ \frac{1}{\left(\frac{\varrho}{r-\varrho} + n + 1\right)^2} \right\}. \tag{7a}$$

364 Wenn man diese Summe berechnet hat bis zu einem Gliede, dessen Nenner grösser als 4,5 ist, kann man bei Rechnung mit fünfstelligen Logarithmen den Rest der Reihe durch die für grosse, positive Werthe von σ gültige Formel finden:

$$\Psi'_\sigma = \frac{1}{\sigma + \frac{1}{2}} - \frac{1}{12} \frac{1}{(\sigma + \frac{1}{2})^3} + \frac{7}{240} \frac{1}{(\sigma + \frac{1}{2})^5} \text{ etc.}, \tag{7b}$$

die aus der von Gauss für Ψ_σ gegebenen Formel [Gleichung (66) der Abhandlung über die hypergeometrische Reihe] herzuleiten ist.

Für sehr kleine Werthe von $r - \varrho$ geht die Gleichung über in:

$$U_0 = -\frac{5\pi}{6} B (r - \varrho)^3 (r + \varrho). \tag{7c}$$

Der Werth von U_1 wird nach Gleichung (3b) in diesem Falle:

$$U_1 = \frac{A (r^2 - \varrho^2)}{4 L k^2},$$

und die Gleichung $U_0 + U_1 = 0$ ergiebt also für sehr kleine Werthe von $r - \varrho$:

$$-\frac{5\pi}{6} B (r - \varrho)^2 = \frac{A}{4 L k^2} \tag{7d}$$

oder:

$$P = \frac{6A}{5\pi (r - \varrho)^2}.$$

Im Falle der Glasstab central läge, wäre zu setzen:

$$u_0 = B (x^2 + y^2 - r^2) - B \frac{r^2 - \varrho^2}{\log r - \log \varrho} \cdot \log \left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r} \right), \tag{8}$$

und es ergiebt sich:

$$U_0 = -\frac{\pi}{2} B (r^4 - \varrho^4) + \frac{\pi}{2} B \frac{(r^2 - \varrho^2)^2}{\log r - \log \varrho}. \tag{8a}$$

Für sehr kleine Werthe von $\frac{r - \varrho}{r}$ wird dies:

$$U_0 = -\frac{2\pi B}{6} (r - \varrho)^3 (r + \varrho).$$

Dies ist also nur 0,4 von dem Werthe, den U_0 erhält, wenn der Glasfaden an der Seite der Röhre liegt. Dem entsprechend wird bei elektrischer Fortführung der Flüssigkeit 365 die Druckhöhe bei centraler Lage des Stäbchens 2,5 mal höher als bei wandständiger Lage.

Da nun kleine Biegungen des Fadens bewirken können, dass er theilweise central, theilweise wandständig liegt, ferner die kleine Differenz $r - \varrho$ bei sehr kleinen Unregelmässigkeiten in den Durchmessern der Röhre und des Fadens merklich variiren konnte, so dürfen wir uns nicht wundern, wenn die Rechnung mit Hrn. Quincke's Messungen nicht gerade genau zusammenstimmt. Ich habe die Werthe der Neigung Δh_1 bei eingelegtem Glasfaden aus denen bei leerer Röhre Δh_0, welche Hr. Quincke in Theilen der gebrauchten Scala angiebt[1]) berechnet.

1) Pogg. Ann. Bd. CXIII. S. 544. Tabelle 1861. In der letzten Columne dieser Tabelle sub Nr. 5 und 7 ist vor den beiden mit 2 anfangenden Zahlen je eine Null zu streichen, was übrigens die vorliegende Rechnung nicht berührt.

$2r$ mm	2ϱ mm	Δh_0	Δh_1 beobachtet	Δh_1 berechnet
0,799	0,341	15	23,75	30,06
0,897	0,341	5,850	9,957	10,25
0,897	0,651	5,490	57,37	44,66
0,897	0,727	5,520	70,41	92,80

Wenn auch die Uebereinstimmung der einzelnen gemessenen und beobachteten Werthe aus den angegebenen Gründen ziemlich mangelhaft ist, so zeigen beide doch im ganzen eine Uebereinstimmung im Gange der Function. Bei der am wenigsten verengerten Röhre (Zeile 2 der Tabelle) ist die Uebereinstimmung gut, bei den anderen die Abweichung bald positiv, bald negativ.

§ 3. Fortführung des Wassers durch Entladungen von Leydener Flaschen.

Bei diesen Versuchen hat Hr. Quincke enge Röhren gebraucht, an denen zwei oder mehr Stellen aufgeblasen waren, um Platindrähte aufzunehmen, die den Strom zuleiteten. Die Stromkraft war alsdann nur in einem Theile der Länge des ganzen Rohrs wirksam, aber die Flüssigkeit musste sich im
366 ganzen Rohre gegen die Reibung vorwärts bewegen. Da bei den hier vorkommenden Verhältnissen die durch Unterschiede des hydrostatischen Drucks hervorgerufene Geschwindigkeit u_0 diesen Druckunterschieden proportional ist, so können wir der Abkürzung wegen die Gleichung, aus der sich die den Querschnitt in der Zeiteinheit passirende Flüssigkeitsmenge $U_{1,2}$ bestimmt, schreiben:

$$W_{1,2}\,U_{1,2} = (P_1 - P_2), \tag{9}$$

wo P_1 und P_2 die Drucke am Anfange und Ende der Röhre sind, und für cylindrische Röhren von kreisförmigem Querschnitte und dem Radius R:

$$W_{1,2} = \frac{8k^2 L}{\pi R^4} \tag{9a}$$[1])

den hydrostatischen Reibungswiderstand der Röhre darstellt.

Nun sei mit dem Index 1 bezeichnet der Anfang des Capillarrohrs, welcher in ein grösseres Wassergefäss hineinragt, mit 2 und 3 dagegen die Stellen der beiden Platindrähte, durch die der Strom geht, endlich mit 4 das Ende der Flüssigkeitssäule, so findet eine elektrische Fortführung nur zwischen 2 und 3 statt, und die Menge derselben ist, wie oben gezeigt, wenn wir $\varphi_i - \varphi_a = \varphi$ setzen:

$$U = \frac{J\sigma}{4\pi k^2}\varphi\,.$$

Die Flüssigkeitsmenge, welche durch den Querschnitt des Rohres geht, muss aber überall dieselbe sein, also:

$$U_{1,2} = U_{2,3} + \frac{J\sigma}{4\pi k^2}\varphi = U_{3,4}. \tag{9b}$$

Andererseits können wir die U durch die Druckunterschiede ausdrücken:

$$\frac{P_1 - P_2}{W_{1,2}} = \frac{P_2 - P_3}{W_{2,3}} + \frac{J\sigma}{4\pi k^2}\varphi = \frac{P_3 - P_4}{W_{3,4}}. \tag{9c}$$

Der Anfangs- und Enddruck sind einander gleich gesetzt, $P_1 = P_4$. Aus den beiden Gleichungen bestimmen sich die beiden Unbekannten P_2 und P_3:

$$\frac{P_1 - P_2}{W_{1,2}} = \frac{P_3 - P_1}{W_{3,4}} = \frac{W_{2,3}}{W_{1,2} + W_{2,3} + W_{3,4}} \cdot \frac{J\sigma\varphi}{4\pi k^2} = U_{1,2} = U_{3,4}. \tag{9d}$$ 367

Daraus folgt:

$$U_{2,3} = -\frac{W_{1,2} + W_{3,4}}{W_{1,2} + W_{2,3} + W_{3,4}} \cdot \frac{J\sigma\varphi}{4\pi k^2}.$$

Im Innern des Rohres (2,3) geht also der Strom dem der Oberflächenschicht und dem in den Endtheilen des Rohres herrschenden entgegen. Dies ist ebenfalls von Hrn. Quincke bei der Beobachtung der Bewegungen von kleinen, in der Flüssigkeit enthaltenen festen Theilchen beobachtet worden.[1])

Wenn man nach der Zeit integrirt, so ist:

$$\int J\,dt = E,$$

d. h. gleich der Elektricitätsmenge, welche hindurchgegangen ist:

$$\int U_{3,4}\cdot dt = \frac{W_{2,3}}{W_{1,2} + W_{2,3} + W_{3,4}} \cdot \frac{E\sigma\varphi}{4\pi k^2}. \tag{10}$$

1) Druckfehler des Originals verbessert.

1) Pogg. Ann. Bd. CXIII. S. 558 ff. 1861.

Also die Vorschiebung der Flüssigkeit im Steigrohre, wie Quincke das Rohr 3 bis 4 nennt, ist proportional der entladenen Elektricitätsmenge, unabhängig von deren elektromotorischer Kraft, wächst (proportional) mit dem specifischen Widerstande der Flüssigkeit, ganz wie es der genannte Beobachter gefunden. Befinden sich drei Platindrähte im Rohre, und bezeichnen wir den mittelsten mit dem Index 5 und die entsprechenden Verschiebungen im Steigrohre für gleiche elektrische Entladungen mit $H_{2,5}$, $H_{5,3}$ und $H_{2,3}$, je nachdem die Drähte 2 und 5, oder 5 und 3, oder 2 und 3 Elektroden waren, so ergiebt unsere Gleichung:

$$H_{2,5} + H_{5,3} = H_{2,3},$$

was ebenfalls von Hrn. Quincke durch Beobachtungen gefunden ist.

Ist $W_{2,5}$ wegen grösserer Weite des Rohres kleiner als $W_{5,3}$, so sollten die Fortführungen den vierten Potenzen der
368 Radien umgekehrt proportional sein. Die Versuche (l. c. p. 528) ergeben ein etwas grösseres Verhältniss, als den angegebenen Radien der Röhren entspricht, für die Fortführung im engeren Rohre (nämlich 15 bis 16 statt 6,9). Der Grund liegt möglicherweise in der Ungleichartigkeit der innern Oberfläche, Ellipticität des Querschnittes oder in einem gleich zu erwähnenden Umstande.

Durch eingelegte Glasfäden nehmen die hydraulischen Widerstände W erheblich zu. Legt man einen solchen in $W_{3,4}$ ein, so nimmt die Fortführung erheblich ab, legt man ihn in $W_{2,3}$ ein, so nimmt sie erheblich zu, wie unsere Formel in Uebereinstimmung mit den Versuchen ergiebt.

Diese Betrachtungen gelten übrigens nur für diejenigen Fälle, in denen die Entladung der Leydener Batterie durch die eingeschaltete Säule von destillirtem Wasser hinreichend verzögert war, um eine der stationären Bewegung in der Röhre nahe kommende Art des Fliessens zu erzeugen. Bei sehr kräftigen Entladungen mit Funkenstrecken zeigten sich die gefundenen Gesetze nicht mehr gültig; die Verschiebung wurde dann kleiner, als sie hätte sein sollen.

Die von Hrn. G. Quincke nachgewiesene Verschiebung im Wasser suspendirter fester Theilchen durch starke elektrische Ströme erklärt sich, wie leicht zu sehen, aus denselben Annahmen.

Nach der Hypothese, von der wir ausgegangen sind, würde ein in der Flüssigkeit liegendes Theilchen sich gegen diese elektrisch laden, der Regel nach negativ, sodass der negative Theil der entstehenden Doppelschicht in den festen Theilchen, der positive in der Flüssigkeit läge. Uebrigens ist die algebraische Summe beider elektrischer Quanta gleich Null, und der Schwerpunkt des ganzen Systems, festes Körperchen und elektrisch geladene Flüssigkeitsschicht zusammengenommen, kann also durch elektrische Anziehungskräfte, die von dem Potentialgefälle in der durchströmten Flüssigkeit herrühren, nicht fortbewegt werden. Wohl aber würden diese Anziehungskräfte eine relative Verschiebung der positiven Wasserschicht 369
und des negativ geladenen Körperchens gegeneinander hervorzubringen streben, wobei die Wasserschicht dem Strome positiver Elektricität folgt, das Körperchen in entgegengesetzter Richtung ausweicht. Wäre die Flüssigkeit vollkommen isolirend, so würde die neue Lage als Gleichgewichtslage bestehen bleiben. Da aber durch die Verschiebung der Schichten das Gleichgewicht der galvanischen Spannung zwischen festem Körper und Flüssigkeit gestört ist, und dieses sich durch Leitung immer wieder herzustellen sucht, so wird immer wieder der erste Zustand elektrischer Vertheilung hergestellt, und werden immer neue Verschiebungen des Körperchens gegen die umgebende Wasserschicht veranlasst werden müssen. Auch ist klar, dass bei der geringen Grösse der hierbei vorkommenden Geschwindigkeiten der Wasserströmung die Geschwindigkeit des Theilchens relativ zur umgebenden Wassermasse der Grösse der wirkenden Kraft, d. h. der Dichtigkeit des elektrischen Stromes, oder bei gleichbleibendem Querschnitte des Rohres der Intensität des Stromes proportional sein wird.[1]) Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass im Innern des Rohres, wie oben gezeigt wurde, ein Rückstrom der Flüssigkeit stattfindet, der die suspendirten Theilchen mitnimmt und ebenfalls unter sonst

1) Quincke, Pogg. Ann. CXIII. S. 580. 1861.

gleichbleibenden Verhältnissen der Intensität des galvanischen Stromes proportional ist.

§ 4. Elektricität von der strömenden Flüssigkeit fortgetrieben.

Ist ε die elektrische Dichtigkeit in der Entfernung N von der Gefässwand, der Werth von u an der letzteren selbst gleich Null, so wird der letztere in der Entfernung N gleich $N.\partial u/\partial N$ gesetzt werden können, und es ergiebt sich für die Menge Elektricität, die durch das Flächenelement $ds.dN$ des Querschnittes der Röhre in der Zeiteinheit von der Flüssigkeit mitgeführt wird, die Grösse:

370
$$\varepsilon.\frac{\partial u}{\partial N}.N.ds.dN.$$

Wenn wir zunächst nach N integriren, so ist:

$$\int \varepsilon.N.dN = -\frac{1}{4\pi}\int_0^\infty \frac{\partial^2 \varphi}{\partial N^2}.N.dN = \frac{1}{4\pi}(\varphi_i - \varphi_a)$$

dieselbe Grösse, welche das Moment der Doppelschicht darstellen würde, wenn die entgegengesetzte Elektricität des Gefässes ganz in der Grenzfläche vereinigt wäre. Also ergiebt sich die durch den gesammten Querschnitt des Rohres von der Flüssigkeit mitgeführte Elektricität für die Zeiteinheit:

$$E_0 = \frac{1}{4\pi}(\varphi_i - \varphi_a)\int \frac{\partial u}{\partial N}\,ds. \qquad (11)$$

Nach dem Green'schen Satze ist:

$$\int \frac{\partial u}{\partial N}\,ds = -\iint \Delta u\,dy\,dz = -\frac{P.Q}{k^2 L},$$

wenn wir wie oben mit P den Druckunterschied zwischen beiden Enden des Rohres, mit L dessen Länge, mit Q den Querschnitt und mit k^2 die Reibungsconstante der Flüssigkeit bezeichnen, und wenn ausserdem die in § 1 ausgesprochenen Bedingungen für u erfüllt sind. Alsdann wird:

$$E_0 = -\frac{P.Q}{4\pi k^2 L}(\varphi_i - \varphi_a). \qquad (11a)$$

Wirkt ausserdem noch eine elektromotorische Kraft A zwischen den Enden der Röhre, so ist die von dem elektrischen

Strom durch jeden Querschnitt Q geführte Elektricitätsmenge für die Zeiteinheit:

$$E_1 = \frac{A\,Q}{\sigma.L}.$$

Ist keine andere Leitung als die durch das Rohr vorhanden, so wird der Zustand stationär, wenn:

$$E_0 + E_1 = 0,$$

$$\frac{A}{\sigma} = \frac{P}{4\pi k^2}(\varphi_i - \varphi_a). \qquad (11\,b)$$

Dieser Werth von A ist ganz unabhängig von der Länge, der Grösse und Form des Querschnittes des Rohres. Bei 371 einem Systeme von Canälen, wie sie sich in den Thonscheidewänden finden, wird A also unabhängig von der Dicke, Oberfläche und Porosität der Platten sein müssen, dagegen proportional dem specifischen Leitungswiderstande der Flüssigkeit, wenn deren chemische Natur dabei keine erheblichen Veränderungen erleidet. Das stimmt mit Hrn. Quincke's Erfahrungen überein. Doch ist hierbei vorausgesetzt, dass die Gefässwand im Vergleiche zu der strömenden Flüssigkeit (meist destillirtem Wasser) als Isolator der Elektricität angesehen werden könne. Bei Platindiaphragmen oder solchen von Kohle, wasserdurchtränkten thierischen Membranen oder Seide trifft dies nicht zu. Leider kommen unter den von dem genannten Beobachter gebrauchten Flüssigkeiten keine vor, deren absoluter Widerstand mit Sicherheit zu bestimmen ist. Selbst in den mit Kochsalzlösungen angestellten Versuchen[1]) sind die benutzten Lösungen so verdünnt, dass die Proportionalität des Leitungsvermögens mit dem Salzgehalte einigermaassen zweifelhaft ist. Bei den etwas besser leitenden Lösungen verhinderte die Polarisation der Platinelektroden genaue Messungen der Stromstärke und selbst der elektromotorischen Kraft.

Nach F. Kohlrausch[2]) ist das Leitungsvermögen der Kochsalzlösung von 5% bei 10° gleich $523{,}8.10^{-8}$, wenn das des Quecksilbers = 1 gesetzt wird. Die Reibungsconstante lässt

1) Pogg. Ann. Bd. CX. S. 59. 1860.
2) Göttinger Nachrichten. 5. Aug. 1874.

sich auf die des Wassers reduciren, da Hr. Quincke die Flüssigkeitsmengen angab, welche der Druck hindurchtrieb. Der Werth der Siemens'schen Widerstandseinheit in elektrostatischem Maasse ist gleich 10^{-12}. sec/cm gesetzt. Zu der Angabe des Werthes bei der halbprocentigen Kochsalzlösung bemerkt Hr. Quincke, dass schon bei dieser die Elektroden so ungleichartig wurden, dass es nicht möglich war, Lösungen von grösserer Concentration anzuwenden. Die Rechnung ergiebt:

372

Procente Kochsalz in der Lösung	$\varphi_l - \varphi_0$ in Daniell's
$\frac{1}{2}$ %	14,56
$\frac{1}{10}$	2,743
$\frac{1}{20}$	1,977
0	1,416 bis 0,1416

Im letzteren Falle habe ich das Leitungsvermögen des destillirten Wassers, da es nicht mit besonderer Vorsicht neu destillirt war, zwischen 30.10^{-10} und 3.10^{-10} (Quecksilber = 1) gesetzt, den Angaben von F. Kohlrausch[1]) entsprechend.

Wenn wir den ersten, wahrscheinlich durch Polarisation der Elektroden veränderten Werth ausser Betracht lassen, kommen wir auch hier wieder auf so kleine elektromotorische Kräfte zwischen Wand und Füssigkeit, wie wir sie bei früheren Versuchen gefunden haben.

§ 5. Abweichungen in weiteren Röhren.

Für die Versuche, bei denen man Wasser nicht durch Thonplatten, sondern durch Glasröhren strömen liess und die dadurch entstandene Potentialdifferenz mass, ist zu wiederholen, dass die oben gegebene Theorie voraussetzt, durch die ganze Röhre sei die Wirkung der Reibung vollständig entwickelt, und jeder einzelne, der Axe der Röhre parallele

1) Sitzungsber. der Münchner Akad. 5. Nov. 1875.

Wasserfaden bewege sich so, wie er in einer unendlich langen Röhre sich zu bewegen fortfahren würde. Diese Voraussetzung trifft aber im Anfange einer Röhre, wo das Wasser aus einem weiteren Gefässe in dieselbe eintritt, nicht zu. Es kommt heran, ohne merkliche Rotationsbewegung zu haben. Im Innern der Röhre aber nimmt es solche unter dem Einflusse der Reibung an. Die Rotationen der Volumenelemente, deren Wirbellinien concentrische, die Röhrenaxe umgebende Kreise sind, und deren Werthe, da $v = w = 0$ ist, sich auf $\partial u/\partial y$ und $-\partial u/\partial z$ reduciren, sind in der Tiefe der Röhre nicht mehr Null. Es wird also auch eine gewisse Zeit vergehen, 373 ehe das eingetretene Wasser in den stationär bleibenden Zustand der Rotation seiner Wirbelfäden gekommen ist, und während dieser Zeit wird es mehr oder weniger tief in die Röhre eingedrungen sein. Wie lange es dauert, können wir an einem etwas veränderten einfachen Beispiele berechnen.

Wir wollen annehmen, das Wasser sei in einer unendlich langen Röhre in solcher Bewegung, dass u nur Function von y und z, p unabhängig von t, dagegen:

$$v = w = 0,$$

woraus auch folgt:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial z} = 0.$$

Die Bewegungsgleichung mit Berücksichtigung der Reibung wird alsdann:

$$-\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial t} - k^2 \Delta u. \tag{12}$$

Da die linke Seite nicht von t, y und z, die rechte nicht von x abhängt, so müssen beide constant sein, und es lässt sich u in zwei Theile zerlegen:

$$u = u_1 + u_2, \tag{12a}$$

$$-\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial p}{\partial x} = -k^2 \Delta u_2, \qquad 0 = \frac{\partial u_1}{\partial t} - k^2 \Delta u_1. \tag{12b}$$

Längs der Wand gilt für beide die Grenzbedingung:

$$\overline{u_1} = \overline{u_2} = 0. \tag{12c}$$

Dann ist u_2 die schliesslich als stationär stehen bleibende Bewegung, welche dem Gesetze Poiseuille's entspricht.

Für u_1 haben wir dieselben Bestimmungsgleichungen, als wäre u_1 die Temperatur im Querschnitte eines Stabes, welche durch Wärmeleitung auf den Werth $u_1 = 0$, der dauernd am Umfange der Röhre herrscht, zurückgeführt wird. Es ergiebt sich daraus leicht, dass u_1 bei wachsender Zeit gänzlich verschwinden wird, um so schneller, je enger die Röhre, und je grösser die Reibungsconstante k^2.

374 Hat die Röhre kreisförmigen Querschnitt, so können wir u_1 nach Bessel'schen Functionen entwickeln. Setzt man:

$$u_1 = s \cdot e^{-nt}, \tag{13}$$

so wird:

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = -n u_1 = k^2 \Delta u_1, \tag{13a}$$

oder wenn s nur Function des Radius ϱ ist:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial s}{\partial \varrho} + \frac{n}{k^2} s = 0. \tag{13b}$$

Das für $\varrho = 0$ continuirlich bleibende Integral dieser Gleichung ist bekanntlich, wenn wir setzen:

$$\frac{n\varrho^2}{k^2} = \sigma^2,$$

$$s = A\left\{1 - \frac{\sigma^2}{2.2} + \frac{\sigma^4}{2.2.4.4} - \frac{\sigma^6}{2.2.4.4.6.6}\text{ etc.}\right\}. \tag{13c}$$

Die Werthe von σ, für welche $s = 0$ wird, bestimmen dann die Werthe von n, wenn in der vorletzten Gleichung für ϱ der Radius der Röhre gesetzt wird. Der erste Werth, wo $s = 0$, ist für:

$$\sigma = \frac{\varrho}{k}\sqrt{n} = 2{,}4048.$$

Dieser giebt den kleinsten Werth von n, nämlich für $k^2 = 1{,}1445$ (bei 15° C.):

$$n = \frac{1}{\varrho^2} \cdot 6{,}6163 \cdot \frac{\text{mm}^2}{\text{sec}}.$$ [1])

Wenn also $2\varrho = 1$ mm, so ist:

$$e^{-nt} = 0{,}1,$$

wenn $t = 0{,}08701$ sec.

1) Rechnung corrigirt wegen des auf S. 874 angemerkten Fehlers.

Während also in einer Röhre von 1 mm Durchmesser dieser am langsamsten verschwindende Theil der Bewegung in etwa $\frac{1}{11}$ Secunde auf $\frac{1}{10}$ seiner Grösse reducirt ist, würden in einer Röhre von 2 mm Durchmesser $\frac{4}{11}$ Secunden nöthig sein, wobei die Flüssigkeit bei gleicher Geschwindigkeit auch viermal so weit in der Röhre vorwärts bewegt wäre. Gleicher Druckunterschied dagegen giebt in einer zweimal so weiten Röhre viermal so grosse stationäre Geschwindigkeit, also 16mal so grosse Vorwärtsbewegung, ehe das gleiche Erlöschen des 375 besprochenen Gliedes eintritt.

Der zweite Nullwerth der Bessel'schen Function ist:

$$\frac{\varrho}{k}\sqrt{n} = 5{,}520.$$

Der daraus fliessende Werth von n ist 5,777mal grösser als der erste, sodass das zweite Glied der Bessel'schen Reihe auch in diesem Verhältnisse schneller schwinden würde.

Der Vorgang in Röhren, durch welche Wasser dauernd fliesst, ist natürlich von dem eben berechneten Vorgange dadurch verschieden, dass die schnell fliessenden mittleren Schichten allmählich neben solche äussere Schichten zu liegen kommen, die dem Einflusse der Reibung in der Röhre seit längerer Zeit unterworfen sind. Wenn auch die Aufgabe, eine solche Strömung zu bestimmen, nicht direct zu lösen ist, so hilft die Methode der mechanischen Aehnlichkeit doch zu bestimmten Schlüssen. In den hydrostatischen Gleichungen für reibende Flüssigkeiten, deren erste ist:

$$-\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z} - k^2 \Delta u,$$

setze man: statt x, y, z beziehlich mx, my, mz,
„ t „ nt,
„ u, v, w „ qu, qv, qw
„ p „ rp,

wo m, n, q, r Constanten sind. Sind u, v, w, p Lösungen der Gleichungen, so werden es auch die substituirten Grössen sein, wenn:

$$\frac{r}{m} = \frac{q}{n} = \frac{q^2}{m} = \frac{q}{m^2} \quad \text{i. e.} \quad n = m^2, \quad q = \frac{1}{m}, \quad r = \frac{1}{m^2}.$$

Wenn wir also alle linearen Dimensionen der Röhre um das $m$fache vergrössern, können wir dieselbe Art der Strömung nur erhalten, wenn wir die Geschwindigkeiten auf das $1/m$fache
373 verkleinern und die Druckunterschiede auf das $1/m^2$fache. Nur mit Beachtung dieser Regeln können wir hoffen, die Geltung des Poiseuille'schen Gesetzes auch auf weitere Röhren übertragen zu sehen. Dass bei grösseren Geschwindigkeiten in weiteren Röhren thatsächlich Abweichungen eintreten, habe ich bei Gelegenheit der von Hrn. G. v. Piotrowski ausgeführten Versuche schon nachgewiesen[1]); das Gleiche lässt sich an einigen der hierher gehörigen Versuche ebenfalls zeigen.

Uebrigens kann der Erfolg bei schneller Strömung in weiten Röhren, je nach der Form des Einganges der Röhre sehr verschieden sein. Endet das Rohr scharfkantig, ohne trompetenförmige Erweiterung, so wird das Wasser, wie meine[2]) und Hrn. G. Kirchhoff's[3]) Untersuchungen gezeigt haben, als engerer bewegter Strahl eindringen können, der von relativ ruhender Flüssigkeit umgeben ist. Die anfänglich scharfe Trennungsfläche zwischen beiden wird erst allmählich durch Reibung in eine rotirende Schicht von endlicher Dicke verwischt werden. Unter diesen Umständen wird im Anfange des Rohres, beziehlich, wenn es kurz ist, im ganzen Rohre die Bewegung an der Wand und der für die elektrischen Verhältnisse entscheidende Differentialquotient $\partial u/\partial N$ viel kleiner sein als im stationären Zustande der Wirbelung. Andererseits ist es auch möglich, namentlich bei trichterförmigem Eingange des Rohres, dass sich die Grenzfläche des bewegten Strahles der Röhrenwand anlegt. Dann wird im Anfange des Rohres die Grösse $\partial u/\partial N$ viel grösser sein müssen, als in der Fortsetzung eines sehr langen Rohres. Wir dürfen also vollständige Bestätigung der obigen Formeln nur in so engen Röhren oder bei so mässigen Drucken erwarten, dass dabei

1) Wien. Sitzungsber. Bd. XL. S. 654–655. 1860. (Oben S. 218.)
2) Monatsber. d. Berl. Akad. S. 215. 1868. (Oben Nr. IX.)
3) Crelle's Journal. Bd. LXX. S. 289. 1869. Vorlesungen über math. Physik (1). 22. Vorlesung.

noch das von J. L. M. Poiseuille aufgestellte Gesetz für den 377
Fluss des Wassers durch Capillarröhren genau zutrifft.

Messende Versuche über die Abhängigkeit der durch Wasserströmung in engen Glasröhren erzeugten Potentialdifferenz von den übrigen Bedingungen liegen vor von den Herren Haga[1]) und J. W. Clark[2]). Beide haben den elektrischen Theil der Messung mit dem Quadrantelektrometer ausgeführt. Der erstere arbeitete mit destillirtem Wasser und bestätigte die Proportionalität der Potentialdifferenz mit dem hydrostatischen Drucke; der zweite brauchte das Wasser der Heidelberger Wasserleitung und deren constanten Druck. Beide Arbeiten bestätigen die Unabhängigkeit der Potentialdifferenz von der Länge der Röhre. In Hrn. Haga's Versuchen versteckte sich die etwaige Abhängigkeit dieser Differenz von der Weite der Röhre unter den zufälligen Ungleichartigkeiten der inneren Oberfläche des Rohres. Bei den Versuchen von Hrn. Clark, der die sorgfältigen Reinigungsmethoden des Rohres, welche Hr. Quincke angegeben hat, unter dessen Leitung anwendete, sind die Potentialdifferenzen, welche nach unserer Gleichung (11b) constant sein sollten, für ganz enge Röhren (VI, II, III, VII) von kreisförmigem und elliptischem Querschnitte von 0,2 bis 0,7 mm mittlerem inneren Durchmesser, ja selbst noch bei einer Röhre (Ia) von 1,045 mm in der That nicht sehr erheblich verschieden, trotzdem die durchfliessenden Flüssigkeitsmengen von 1,31 bis 198,6 und 489,96 ccm für die Minute variiren. Bei einer Röhre (XX) von 0,8 mm Durchmesser und bei denjenigen Röhren, die weiter als 1,4 mm sind, nehmen die Potentialdifferenzen sehr ab.

Berechnet man für die kreisförmigen Röhren das Product:

$$p = \frac{Q \cdot l}{d^4},$$

wo Q die in der Minute durchgeflossene Wassermenge, l die Länge, d der Durchmesser der Röhre ist, so sollte dies nach 378
Poiseuille's Gesetze constant sein. Die Werthe sind aber:

1) Wied. Ann. Bd. II. S. 326—335. 1877.
2) Ebendaselbst S. 335—346. 1877.

Nummer der Röhre	Durchmesser mm	Länge mm	Q cm³	$p10^{-4}$
II	0,2952	226,5	5,0	14913
VII	0,6918	112,3	198,6	9737
XX	0,7952	142,1	155,5	5526
Ia	1,045	203,9	489,96	8370
I	1,413	224,6	994,75	5605
X	7,67	335,0	24174,5	2337

Die Werthe von p lassen erkennen, dass Poiseuille's Gesetz höchstens bei der engsten Röhre noch zugetroffen sein kann. Für die elliptischen Röhren, in denen nach Poiseuille's Theorie zu setzen wäre:

$$p = \frac{Q \cdot l \cdot (a^2 + b^2)}{2 \cdot a^3 \cdot b^3},$$

stimmen die Werthe gar nicht, wohl weil der Querschnitt der engen Thermometerröhren nicht regelmässig elliptisch ist.

Die engsten vier Röhren hat Hr. Clark halbirt und fand in ihnen dann nahehin, doch nicht ganz dieselbe Grösse der Potentialdifferenz, welche nach Gleichung (11b) unverändert bleiben sollte. Aber es war auch nur bei den beiden engsten die ausfliessende Wassermenge genau verdoppelt, wie es Poiseuille's Gesetz fordert.

Bei den Versuchen von Hrn. Haga sind die Bedingungen einigermaassen günstiger für die Einhaltung des genannten Gesetzes. Die Durchmesser der Röhren liegen zwischen 0,3 und 0,7 mm. Die Röhren sind länger und bei geringerem Drucke gebraucht worden (86 bis 250 mm bei Haga statt 1285 mm bei Clark), sodass auch die weiteren Röhren wohl weniger Abweichung gezeigt haben werden, als in den Versuchen des letztgenannten Beobachters. Die Einflusslosigkeit der Länge und die Proportionalität der elektromotorischen
379 Kraft traten sehr gut heraus, aber eine weitere Controle durch die Ausflussmengen liegt nicht vor.

Die Grösse der elektromotorischen Kraft fand Hr. Haga bei 100 mm Quecksilberdruck für käufliches destillirtes Wasser zwischen 0,5 und 0,9 Daniell, für sorgfältiges frisch destillirtes bis zu 4,5 Daniell. Wenn wir hierauf die obige Formel an-

anwenden, bekommen wir als niedrigsten Werth der Potentialdifferenz der in das Wasser fallenden Doppelschicht 3,5798 Daniell's, etwas grösser als die früher gefundenen Werthe. Diese entspräche nämlich dem niedrigsten Leitungsvermögen des destillirten Wassers, wie es von Kohlrausch erhalten worden ist, $0{,}72 \cdot 10^{-10}$ verglichen mit Quecksilber. Magnus' Werth 1,3 würde fast das Doppelte geben, Quincke's Werth nahe das Dreifache.

Wird nicht die Potentialdifferenz beobachtet, sondern die Intensität des in einem gut leitenden Drahte fliessenden Stromes mit Eliminirung der Polarisation der Platten, wie es Hr. Edlund[1]) gemacht hat, so ergiebt die von uns entwickelte Hypothese unter Annahme einer Strömung nach Poiseuille's Gesetze Folgerungen, die immerhin mit den Ergebnissen der genannten Versuche noch in vielen Beziehungen übereinstimmen, obgleich Poiseuille's Gesetz dabei jedenfalls nicht mehr eingehalten wurde. Letzteres zeigt sich namentlich darin, dass die mittleren Geschwindigkeiten bei den weiteren Röhren nahehin den Quadratwurzeln des Druckes proportional waren und kaum abhängig von der Weite der Röhren, sodass die Reibung offenbar nicht mehr den überwiegenden Einfluss auf die Strömung hatte.

Der Leitungswiderstand von Hrn. Edlund's Galvanometer war verschwindend klein gegen den Widerstand der Säulen von destillirtem Wasser auch in der weitesten Röhre, wo er 1824 000 Ohmads, und selbst für Wasserleitungswasser noch 111 600 Ohmads betrug. In diesem Falle können wir annehmen, dass alle den Elektroden zugeführte Elektricität auch durch diese abfliesst, und so gut wie keine rückwärts 380
durch das Rohr.

Ich entwickele zunächst die Wirkungen, welche bei einer Strömung nach Poiseuille's Gesetze hätten eintreten müssen.

Setzen wir in einem cylindrischen Rohre:

$$u = -A(x^2 + y^2 - r^2) = -A(\varrho^2 - r^2), \qquad (14)$$

so ist die Ausflussmenge in der Zeiteinheit, wie oben gezeigt:

$$U = +\frac{A\pi r^4}{2}, \qquad (14a)$$

1) Wied. Ann. Bd. I. S. 161. 1877.

also die mittlere Geschwindigkeit u der strömenden Flüssigkeit gegeben durch die Gleichung:

$$\mathfrak{u} \,.\, \pi r^2 = U = \frac{A\pi}{2} r^4,$$

also:

$$\mathfrak{u} = \frac{1}{2} A \,.\, r^2. \tag{14b}$$

Dagegen ist:

$$\frac{\partial u}{\partial N} = 2 Ar = \frac{4\,\mathfrak{u}}{r}, \tag{14c}$$

also die durch jeden Querschnitt in der Zeiteinheit geführte Elektricitätsmenge:

$$J = 2\,\mathfrak{u}\,(\varphi_i - \varphi_a), \tag{14d}$$

d. h. der elektrische Strom ist unabhängig von den Dimensionen des Rohres, und der mittleren Geschwindigkeit der strömenden Flüssigkeit proportional. Die Unabhängigkeit von Länge und Weite des Rohres bei gleichbleibender mittlerer Geschwindigkeit findet Hr. Edlund bestätigt. Aber andererseits findet er die elektrische Strömung eher den Quadraten der Geschwindigkeit (oder den Drucken) proportional, als den Geschwindigkeiten in erster Potenz.

Ich will hier noch darauf aufmerksam machen, dass für die Versuche dieser Art die Unabhängigkeit der Wirkung vom Durchmesser des Rohres aus der Annahme einer Elektrisirung
381 der Flüssigkeit an der Gefässwand folgt und also nicht als Gegengrund gegen diese Annahme benutzt werden kann, wie es Hr. Edlund (l. c. p. 188) thut.

Wenn grosse Widerstände in den Galvanometerkreislauf eingeschaltet wurden, so musste ein Rückstrom beginnen. Ist w der Widerstand des Galvanometers und w_1 der der Wassersäule, i und i_1 die entsprechenden Stromstärken, so ist:

$$iw = i_1 w_1, \qquad i + i_1 = J,$$

wo J, wie vorher, die den Elektroden durch die Wasserbewegung zugeführte Elektricitätsmenge bezeichnet. Es ergiebt sich daraus:

$$i = \frac{Jw_1}{w + w_1},$$

sodass die Intensität im Galvanometer, wie Hr. Edlund wiederum bestätigt, bei gleichbleibendem Zustande in der

Wasserröhre, also bei gleichbleibendem J und w_1, dem gesammten Widerstande des ganzen Kreises sich umgekehrt proportional verhält.

Bei Hrn. Edlund's Versuchen war die mittlere Geschwindigkeit 8,3 bis 11,5 m in der Secunde. Die 140 bis 280 mm langen Röhrenstücke zwischen den Zuleitungsdrähten durchschoss das Wasser also in $\frac{1}{80}$ bis $\frac{1}{30}$ Secunde. Die weiteren Röhren hatten 5 bis 6,4 mm Durchmesser. Unter diesen Umständen ist anzunehmen, dass nur die äussersten Schichten des Wassers von der Reibung erheblich verzögert werden konnten. Die gefundenen mittleren Geschwindigkeiten waren in der That noch etwas mehr als halb so gross, als die den Drucken ohne Reibung entsprechenden Ausflussgeschwindigkeiten (14,23 und 20,13 m) hätten sein sollen. Unter diesen Umständen musste der Differentialquotient $\partial u / \partial N$ einen viel höheren Werth behalten, als wenn durch längere Wirkung der Reibung auch die Mitte des Stromes verminderte Geschwindigkeit gehabt hätte, und bei den grösseren Geschwindigkeiten musste er verhältnissmässig noch grösser werden. So erklärt sich sowohl, dass die letzteren in den weiten Röhren eine elektrische Wirkung zeigen, die nahehin dem Quadrate der Geschwindigkeit 382
proportional ist, während sich in den engeren Proportionalität mit der ersten Potenz, welche theoretisch zu erwarten ist, wirklich findet.

Auch ergeben die beiden weiteren Röhren, wenn man nach der Formel (14d) rechnet, elektrische Momente im destillirten Wasser von 31 Daniell für den Druck von 1 Atmosphäre, 40,4 für 2; für Brunnenwasser 13,94 und 15,24 Daniell; Werthe, die viel höher sind als die vorher berechneten. Unter den angegebenen Umständen erklärt sich diese Abweichung der Zahlenwerthe daraus, dass die Wasserbewegung nicht, wie in der Ableitung der Gleichung (14d) vorausgesetzt wurde, dem Poiseuille'schen Gesetze entsprach.

Dass Gleitung an den Wänden nicht stattfinde, haben wir bei den Versuchen von Hrn. Quincke über Fortführung des Wassers durch den elektrischen Strom in engen Glasröhren nachweisen können. Dabei war die Strömungsgeschwindigkeit sehr gering, und die Substanz der Wand gut benetzbar. Ob

die Grenzschicht der Flüssigkeit aber auch bei grösseren Stromgeschwindigkeiten oder an schlecht benetzbaren Substanzen, wie Schwefel, Schellack u. s. w. fest liegen würde, scheint mir noch nicht verbürgt zu sein. Dass Wasser an Gold einen gewissen Grad von Gleitung zeigt, haben die oben citirten Versuche von Hrn. Piotrowski erkennen lassen. Sobald Gleitung eintritt, wird aber die Fortführung der elektrischen Grenzschicht viel schneller geschehen, als wenn die Flüssigkeit festhaftet. Dem entsprechend würden alle die besprochenen Wirkungen bei gleichbleibender Spannungsdifferenz an der Wandfläche viel stärker auftreten, als bei der von uns gemachten Voraussetzung, dass $l = 0$ sei. Auch könnte der Umstand, dass viele von den schwer benetzbaren Substanzen, wie namentlich Schwefel, mit der Zeit abnehmende Wirkungen zeigen, damit zusammenhängen, dass die Flüssigkeit anfangs schwächer, später fester haftet.

XLVI.

Ueber Bewegungsströme am polarisirten Platina.

Aus: Wiedemann's Annalen Bd. XI. S. 737—759. — Monatsberichte der Berliner Akademie vom 11. März 1880.

Meine unter dem 7. Februar 1879 der Akademie mitge- 737
theilten Betrachtungen über die capillar-elektrischen Phänomene veranlassten mich zu untersuchen, inwieweit ähnliche Vorgänge bei den Bewegungen einer elektrolytischen Flüssigkeit längs polarisirter Platinplatten stattfänden. Dass bei solchen Bewegungen starke Veränderungen der Stromstärke vorkommen, war seit alter Zeit bekannt. Ich habe der Akademie schon am 26. Nov. v. J. über diese Versuche berichtet.

Dabei mischten sich aber verschiedene, bisher noch nicht eingehend untersuchte Einflüsse ein, die, wie mir scheint, hauptsächlich durch Eintritt und Ausscheiden occludirten Wasserstoffs in das Platina bedingt sind, zum Theil auch durch die Widerstandsänderungen, welche die Fortführung der Jonen in der Flüssigkeit hervorbringt. Diese Vorgänge erforderten noch eine besondere Untersuchung, ehe die ziemlich verwickelten Wirkungen der Flüssigkeitsströmung unter einheitliche Gesichtspunkte gebracht werden konnten. Im Folgenden gebe ich eine Zusammenfassung der von mir gefundenen Ergebnisse.

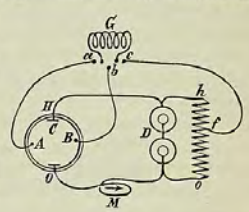
Methoden der Beobachtung.

Es handelte sich darum, die Wirkungen, welche die Polarisation jeder einzelnen Elektrode hervorbringt, unabhängig von der gleichzeitigen Polarisation der anderen Elektrode zu

untersuchen. Dabei mussten Verunreinigungen der elektrolytischen Flüssigkeit auch mit den minimalsten Mengen solcher
738 Metalle, die durch Wasserstoff reducirt oder durch Sauerstoff als Superoxyde niedergeschlagen werden können, vermieden werden.

Die folgenden Versuche sind angestellt an Elektroden von Platindraht (0,5 mm dick, 60 mm lang, in Glas eingeschmolzen, wo sie die Flüssigkeitsoberfläche schnitten), welche in Wasser, das mit Schwefelsäure ein wenig säuerlich gemacht war, tauchten. Die einem solchen Drahte entgegengestellte zweite Elektrode bestand in einzelnen Versuchsreihen, wo der Platindraht hauptsächlich als Kathode gebraucht wurde, aus Zinkamalgam, welches unter diesen Umständen keine Polarisation annimmt und bei den schwachen Strömen, die gebraucht wurden, nur sehr langsam Zink an die Flüssigkeit abgiebt. In vielen anderen Versuchsreihen wurde dagegen statt einer einfachen zweiten Elektrode ein Paar von Platinplatten gebraucht, zwischen denen dauernd durch zwei Daniell's ein schwacher, Wasser zersetzender Strom unterhalten wurde. Diese beiden letzteren waren ohne Thonzelle und so eingerichtet, dass man durch tägliches Zugiessen von etwas mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser die Schicht entfernen konnte, in der die unten stehende schwere Kupfervitriollösung in das darüber stehende saure Wasser diffundirte. So war es möglich, die beiden Elemente viele Monate lang fortdauernd wirken zu lassen und in unverändertem Zustande zu erhalten. Die Batterie war ausser durch die beiden Platinplatten in der Flüssigkeit auch noch durch einen Widerstand von 2000 Quecksilbereinheiten (Siemens'sche Widerstandsscalen) geschlossen, und von einer beliebig veränderlichen Stelle dieser Nebenleitung eine metallische Leitung durch ein kleines, schnell bewegliches und schnell gedämpftes Thomson'sches Galvanometer zu der drahtförmigen Platinelektrode geführt. Da durch die fortdauernd, wenn auch unsichtbar vorgehende Wasserzersetzung jede Spur einer hinzukommenden anderen Polarisation der grossen Platinplatten bald ausgeglichen wird, und die Drahtelektrode ausserdem wegen ihrer kleinen Oberfläche eine erhebliche Polarisation annehmen kann, ehe diese auf der etwa 50mal grösseren Oberfläche der

wasserzersetzenden Platten merklich wird: so verhielt sich in der That diese Combination so, als wäre das Paar der Platinplatten eine unpolarisirbare Elektrode, welche frei von dem Nachtheile war, die Zusammensetzung der Flüssigkeit durch 739
Auflösung oder Niederschlag zu verändern. Nur muss vermieden werden, in der Umgebung der Wasserstoffplatte Wasserströme zu erregen. Die vergleichbaren Versuche, welche mit dieser Combination ausgeführt wurden, gaben ganz die gleichen Resultate, wie die mit dem als Anode unpolarisirbaren Zinkamalgam. Mittels der genannten Nebenschliessung konnte man jeden beliebigen Werth elektromotorischer Kraft zwischen jenen beiden Platinplatten und dem Elektrodendrahte wirken lassen. Gewöhnlich wurde noch ein zweiter gleicher Elektrodendraht B angewendet und fortdauernd ähnlichen elektromotorischen Kräften wie A ausgesetzt, theils um beide Elektroden auch gegeneinander gesetzt durch das Galvanometer zu verbinden und die Ströme bei Erschütterung der einen oder andern im stromlosen Zustande zu beobachten, theils um die eine von ihnen etwas geänderten Bedingungen auszusetzen, während die andere in unverändertem Zustande blieb, und dadurch den Einfluss solcher Veränderungen unabhängig von sonstigen Störungen festzustellen.



Das Schema der Leitungen war also das beistehende: C ist ein grosses, rundes Glasgefäss mit dem sauren Wasser gefüllt, H und O sind die beiden Wasser zersetzenden Platinplatten, A und B die beiden Drähte, D die beiden Daniell's, oh die Scala von 2000 Widerstandseinheiten, Aa, Bb, fc die zum Galvanometer G führenden Drähte. Je nach der gewählten Verbindung konnte gleichzeitig A und B über c und f mit der Batterie verbunden werden, wobei das Galvanometer entweder in Aac oder in Bbc lag, oder die Leitung war $AaGbB$, wobei die etwa bestehenden Differenzen des Zustandes von A und B sich geltend machen. Zur Controle der Stromstärke des Wasser zersetzen-

den Stromes war noch ein Multiplicator M in den Zweig OD eingeschaltet. Der Widerstand der beiden Daniell's mit den Verbindungsdrähten zur Scala oh betrug im Mittel 72 S. Der
740 Strom durch die Flüssigkeit war theils wegen der Polarisation der Platten H und O, theils wegen des grossen Widerstandes der Flüssigkeit so geschwächt, dass die Unterbrechung desselben die Stromstärke im Zweige oh kaum beeinflusste. Nimmt man den Mittelpunkt der Scala als Nullpunkt für die in den Zweigen Af und Bf wirkenden elektromotorischen Kräfte $\mathfrak{E}$ und charakterisirt diese durch die Angabe der Widerstandseinheiten S, die entweder nach der positiven Seite (Zinkpol) oder nach der negativen (Kupferpol) zwischen f und der Mitte liegen, so ist die Grösse von $\mathfrak{E}$ auf Daniell's zurückzuführen, wenn man mit 1036 dividirt. Die hier gebrauchten Daniell's enthalten Kupfer in concentrirter Kupfervitriollösung und amalgamirtes Zink in schwach angesäuertem Wasser.

In den mit amalgamirtem Zink als zweiter Elektrode construirten Ketten wurde die Platte O weggenommen und statt H das flüssige Zinkamalgam in einem Porcellanschälchen eingesetzt. Ein in das Amalgam eintauchender, von Glas umgebener Platindraht leitete hinaus nach D hin. Der dem früheren Nullpunkt sich ähnlich verhaltende Punkt der Scala lag dann aber um 450 S mehr nach der negativen Seite der Scala hin.

Die Phänomene der eintretenden und verschwindenden Wasserstoff-Occlusion.

Wenn man f mit o verbindet, also $\mathfrak{E} = -1000$ macht dann diese Verbindung 4 bis 8 Tage wirken lässt, um allen occludirten Wasserstoff aus den Drähten A und B durch Sauerstoffentwickelung an ihrer Oberfläche zu entfernen, und abwartet, bis der anfangs stärkere Strom durch die Drähte nicht weiter sinkt: so entspricht der Draht beim Uebergange zu Werthen von $\mathfrak{E}$, die zwischen -900 und 0 liegen, ziemlich gut der von Sir W. Thomson ausgegangenen Auffassung, wonach bei einer zur Wasserzersetzung unzureichenden elektromotorischen Kraft die Oberfläche einer Elektrode sich wie ein

Condensator von äusserst geringer Dicke des isolirenden Mediums verhält. Das heisst: bei jeder Verringerung der elektromotorischen Kraft zwischen diesen Grenzen erfolgt eine kurz dauernde negative Schwankung der Stromstärke, bei jeder Verstärkung eine ebenso kurz dauernde positive Schwankung, 741
die schon nach 2 bis 3 Minuten fast vollständig wieder verschwunden ist. Allerdings bleibt ein sehr geringer negativer (anodischer) Strom dauernd bestehen, der wohl als ein von den im Wasser aufgelösten Gasen (unter denen auch Wasserstoff von der Platte H ist) herrührender Convectionsstrom zu deuten ist.

Der Vorgang ändert sich, wenn man die Grenze $\mathfrak{E} = 0$ überschreitet und zu positiven Werthen übergeht. Es treten positive Ströme auf, die schon bei $\mathfrak{E} = 200$ eine viel bedeutendere Intensität erlangen als alle bisher erwähnten Ströme und nicht mehr schnell verschwinden, sondern Stunden lang anhalten unter langsamer Abnahme ihrer Stärke. Während also vorher von $\mathfrak{E} = -800$ bis $\mathfrak{E} = +100$ die Grenzen -10 und $+10$ an der Scala des Galvanometers bei den 100 S betragenden Verschiebungen in der Lage des Abzweigungspunktes f an der Scala oh rückwärts und vorwärts kaum für einige Minuten überschritten waren, tritt nun eine Ablenkung von $+120$ ein, die nach 4 Stunden erst auf $+30$ gesunken ist. Nach 24 Stunden ist aber auch dieser Strom wieder auf etwa $+10$ zurückgegangen und sinkt langsam noch weiter. Da anderthalb Daniell's zur schwächsten dauernden Wasserzersetzung nöthig sind, so kann eine Ausscheidung freien Wasserstoffes an dem Platindraht bei den hier angewendeten elektromotorischen Kräften noch nicht stattfinden, und ich schliesse deshalb, dass die starke Steigerung des Stromes von der Aufnahme und Occlusion des Wasserstoffes in das Platina herrührt. Wenn H von O sich scheidend in enge Verbindung mit dem stark negativen Pt tritt, wird für diese Scheidung keine so grosse Arbeit nöthig sein, als um unverbundenes H von O zu scheiden. In der That ist das Quantum Wasserstoff, welches hierbei dem Platina zugeführt wird, nicht unbeträchtlich. Ein Strom, der an dem von mir gebrauchten Galvanometer 100° Ablenkung giebt, liefert in der Stunde 16,4 cmm Wasserstoff. Graham's

Angaben über die Menge H, welche vom Platina aufgenommen werden können, sind wohl zu niedrig ausgefallen, da man, wie ich gefunden, Tage lang warten muss, ehe die Sättigung vollständig ist. Die von ihm angegebene Grösse der Occlusion
742 würde in der That ein Strom von 72° meines Galvanometers in einer Stunde liefern können.

Nachdem der erste starke Strom der beginnenden Wasserstoffbeladung des Platina nachgelassen hat, tritt eine eigenthümliche, von dem bisher beobachteten Verhalten galvanisch polarisirter Metalle abweichende Erscheinung ein, wenn man vorübergehend grössere elektromotorische Kräfte einwirken lässt. Bei der Rückkehr auf die früher gebrauchte Kraft, $\mathfrak{E} = +200$, tritt nämlich nun nicht eine Schwächung des früheren Stromes, sondern nach einem schnell vorübergehenden negativen Ausschlage im Gegentheil eine sehr erhebliche Steigerung bis zu 70 oder 90 Scalentheilen ein, die aber schneller verschwindet als der frühere Strom von 120°. Neue Verstärkung lässt sich als Nachwirkung neuer vorübergehender Einführung grösserer elektromotorischer Kräfte erzielen, doch werden die Nachwirkungen immer kleiner und weniger dauernd, je öfter man den Versuch wiederholt. Es genügt schon eine Steigerung des Werthes $\mathfrak{E}$ um 200 unserer Widerstandsscala auf 2 Minuten, um die Erscheinung sichtbar zu machen; stärkere und längere Steigerungen machen sie stärker. Sie zeigt sich in ähnlicher Weise, nur weniger ausgesprochen, wenn man, ohne sich zu lange bei $\mathfrak{E} = +200$ aufzuhalten, zu stärkeren Kräften bis $\mathfrak{E} = 500$ übergeht, wo die dauernde Wasserzersetzung beginnt; in schwachem Maasse und zögernd tritt sie auch noch bis $\mathfrak{E} = 800$ ein, nachdem man auf kurze Zeit $\mathfrak{E} = 900$ oder $\mathfrak{E} = 1000$ geschlossen hatte. Sie fällt aber fort, wenn man starke kathodische Kräfte so lange hat wirken lassen, bis der Strom sich nicht weiter verändert, was erst eintreten kann, wenn das Platina mit Wasserstoff gesättigt ist. Ich habe in einem Falle die Kraft $\mathfrak{E} = 1000$ vierzehn Tage dauernd auf den Draht wirken lassen, um dieses Ziel möglichst vollständig zu erreichen. Der Strom fiel allmählig auf weniger als die Hälfte der Stärke, die er in den ersten Stunden hatte. Als ich dann in kleinen Stufen von je 100 S

in den elektromotorischen Kräften abwärts oder dazwischen gelegentlich auch wieder aufwärts ging, traten bei jedem Schritt abwärts vorübergehende negative, bei jedem Schritt aufwärts vorübergehende positive Ausschläge von mässiger Stärke und etwa 2 Minuten Dauer auf, nach denen der Strom bald in 743
eine für jeden Werth von $\mathfrak{E}$ constante Intensität überging. Nur als ich die Grenze der Wasserzersetzung abwärts schreitend erreichte, bei $\mathfrak{E} = 500$, trat ein starker negativer Ausschlag bis über $-100°$ auf, der 5 Minuten negativ blieb und erst nach etwa 10 Minuten die Gleichgewichtslage von $+25$ erreichte, auf der er blieb. Von da ab abwärts bis $\mathfrak{E} = -100$ stellte sich der Magnet dauernd ganz in die Nähe des Nullpunktes, schwachen Convectionsströmen durch aufgelösten Sauerstoff entsprechend.

Beim weiteren Rückschreiten zu negativen elektromotorischen Kräften treten nun ziemlich anhaltende Ströme auf, welche viel höhere Intensität haben, als die im Anfang erwähnten, die bei denselben Kräften entstehen, wenn das Platin lange mit Sauerstoff beladen gewesen ist. Die Ursache dieser Ströme ist zweifellos in dem Umstande zu suchen, dass occludirtes H allmählig zur Oberfläche des Platins dringt und sich mit dem von der elektromotorischen Kraft herangedrängten O des Elektrolyten vereinigt. Damit scheint mir auch die charakteristische Weise zusammenzuhängen, wie unter diesen Umständen sich der Strom bei Einschaltung eines grossen Widerstandes verhält. Wenn nämlich die Menge der möglichen elektrolytischen Zersetzung wesentlich abhängt von einem langsam vor sich gehenden Diffusionsprocess, dessen Schnelligkeit von der Stromstärke unabhängig ist, so wird auch die Stromstärke, ganz unabhängig von dem eingeschalteten Widerstande, nur so weit steigen können, als die Menge der elektrolytisch fortzuschaffenden Producte erlaubt. Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Stromstärke verschwindend klein ist, verglichen mit der, welche die Kraft $\mathfrak{E}$ im gleichen Widerstande ohne Polarisation erregen würde.

In der That zeigte sich bei den zuletzt beschriebenen Strömen (z. B. $\mathfrak{E} = -500$, $J = -10$), dass bei plötzlicher Einschaltung eines Widerstandes von 10 000 S in AGf der

Magnet nur einen momentanen Ruck nach abwärts macht und dann wieder auf derselben Stelle steht wie vorher; als wenn der Widerstand der Stromleitung unendlich gross gegen den eingeschalteten Widerstand wäre. Der kurze Ruck zeigt nur die Aenderung der condensatorischen Ladung der Oberfläche
744 an, da die der Stromstärke entsprechende Potentialdifferenz in dem Zweige Af durch die Erhöhung seines Widerstandes bei gleichbleibender Stromstärke wachsen muss.

Es ist bekannt, dass Widerstandsbestimmungen an Ketten, welche polarisirte Platten enthalten, gewöhnlich daran scheitern, dass auch die kürzeste Verstärkung oder Schwächung des Stromes den Zustand der Platten verändert, sodass man bei Rückkehr zu den früheren Bedingungen nicht mehr dieselbe Stromstärke wie vorher findet.

Dagegen kann man ziemlich gute Widerstandsbestimmungen an dem mit O beladenen Draht, wie an einem constanten Batterieelement machen, wenn man Wasser zersetzende Stromkräfte ($\mathfrak{E} = -1000$) braucht und abwartet, bis alle Wasserstoffreste im Drahte verschwunden sind. Ich erhielt für den Widerstand des durch $AaGef$ gehenden Stromes dann Zahlen, die bis zu 1400 S sanken.

Andererseits wird auch bei möglichst vollständiger Wasserstoffbeladung und Wasser zersetzenden Stromkräften der Zustand des Drahtes constant genug, dass man Zeit hat, mit dem sehr beweglichen Thomson'schen Galvanometer die Ablesung bei Einschaltung eines Widerstandes zu machen, ohne nachher bei Ausschaltung desselben den früheren Zustand verändert zu finden. Dabei ergaben sich aber für denselben mit H beladenen Platindraht Widerstände, die bis zu 10000 S stiegen. Dieser Unterschied wird darauf zurückzuführen sein, dass bei anodischen Strömen sich Säure um den Draht sammelt und das Leitungsvermögen der Flüssigkeit verbessert, bei kathodischen Strömen dagegen die Flüssigkeit um den Draht säurefrei und schlecht leitend werden muss. Da der Hauptwiderstand der Flüssigkeit in der nächsten Nachbarschaft des dünnen Drahtes liegt, so muss die Beschaffenheit dieser Flüssigkeitsschichten einen sehr erheblichen Einfluss auf den gesammten Widerstand haben.

Einfluss der Strömung des Wassers längs polarisirter Platinflächen.

Die hierher gehörigen Versuche sind meist an den dünnen Platindrähten angestellt worden, die oben als Elektroden beschrieben wurden, indem ich sie durch leichtes Klopfen mit 745
einem Glasröhrchen erschütterte. Die Erfolge sind regelmässiger, als man vielleicht nach der dabei nicht zu vermeidenden Unregelmässigkeit der mechanischen Bewegung erwarten sollte. Die elektrische Wirkung nähert sich nämlich schnell einer Grenze, über die sie durch stärkere Bewegung nicht mehr hinausgetrieben wird. Um länger dauernde Wirkungen zu erzielen, habe ich die Elektroden auch in einzelnen Versuchsreihen an einem elektromagnetisch bewegten Neef'schen Hammer befestigt, dessen Bewegungen sie mitmachten. In anderen Versuchen habe ich die Flüssigkeit aus engen Röhren in das weitere Gefäss strömen lassen und die Elektrode in die Mündung des Rohres eingelegt. Die Ergebnisse wurden dadurch nicht wesentlich geändert.

Wir haben zu unterscheiden den primären Strom, welcher vorhanden ist, ehe die Elektroden erschüttert werden, und den Erschütterungsstrom, welcher hinzukommt, wenn die Elektroden in Bewegung gesetzt werden.

Die Richtung dieser Ströme bezeichne ich immer in Beziehung auf den erschütterten Draht. Je nachdem dieser Kathode oder Anode des Erschütterungsstromes ist, nenne ich letzteren kathodisch oder anodisch.

Die von mir über die Erschütterungsströme gewonnenen Ergebnisse lassen sich nunmehr in folgende Regeln zusammenfassen:

1) Beim Bestehen eines starken kathodischen primären Stromes sind die Erschütterungsströme immer von derselben Richtung und verstärken den schon bestehenden Strom.

2) Bei bestehenden anodischen oder schwach kathodischen Strömen sind die Erschütterungsströme anodisch mit einer sub 4) erwähnten Ausnahme.

3) Wasserstoffbeladung der oberflächlichen Schichten des Platina begünstigt in der Regel das Auf-

treten anodischer Erschütterungsströme. Diese sind am stärksten, wenn man stark mit Wasserstoff beladenes Platina unter Einwirkung anodischer elektromotorischer Kräfte bringt. Die Grenze zwischen Stromstärken, welche anodische und kathodische Erschütterungsströme geben, liegt für wasserstoffarmes
740 Platina bei schwächeren kathodischen Strömen, als für wasserstoffreiches.

4) Wenn man den primären Strom aufhören macht, was am zweckmässigsten dadurch erreicht wird, dass man zwei gleiche und gleichartig behandelte Elektroden durch den Multiplicator verbindet, so erhält man der Regel nach anodische Erschütterungsströme, die um so stärker ausfallen, je stärker die Elektroden mit Wasserstoff beladen sind. Wasserstoffarme Elektroden geben nur bei starker Sauerstoffpolarisation deutliche anodische Erschütterungsströme, wasserstoffreiche dagegen sehr starke, selbst wenn sie unmittelbar vorher, während der Strom noch dauerte, starke kathodische gaben. Doch beobachtet man bei den stärksten Graden der Wasserstoffbeladung auch das Gegentheil: dass nämlich zuerst unmittelbar nach dem Aufhören des primären Stromes die ersten Erschütterungen noch kathodische Ströme geben, denen dann bei folgenden Erschütterungen anodische folgen; und dass endlich nach sehr lange fortgesetzter starker Wasserstoffbeladung dauernd nur kathodische Erschütterungsströme zu Stande kommen. Die erst erwähnten vorübergehenden kathodischen Ströme werden als herrührend von starker Wasserstoffbeladung der oberflächlichen Schichten des Platina aufgefasst werden können, welche, wenn die tieferen Lagen noch nicht mit Wasserstoff gesättigt sind, schnell abnimmt durch Wanderung des Wasserstoffes in grössere Tiefe.

Ein durch Erschütterung hervorgerufener Strom giebt selbst nach längerer Dauer keinen Rückschlag in die entgegengesetzte Ablenkung, wie es die durch die Aenderung des Widerstandes oder der elektromotorischen Kraft bei polarisirten Platten hervorgerufenen Aenderungen der Stromintensität in der Regel thun. Für die Erklärung der Ursachen dieser Ströme ergiebt sich daraus die wichtige Folgerung, dass sie nicht zu Stande kommen durch beschleunigtes Eintreten irgend einer der Veränderungen, die der polarisirende Strom auch in der Ruhe hervorgebracht hätte. Nur eine Ausnahme von der genannten Regel habe ich gefunden. Nämlich an der oben besprochenen Grenze zwischen anodischen und kathodischen Erschütterungsströmen bei mässigen kathodischen Stromstärken sieht man, dass während des Schüttelns selbst eine kleine anodische Ab- 747
weichung, nachher eine kleine kathodische eintritt.

Die mässig stark mit Wasserstoff beladenen Platten zeigen also ein verschiedenes Verhalten, je nachdem ein primärer Strom in sie eintritt oder nicht. Dieser Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass ein starker kathodischer Strom die Säure aus der Nähe der Elektrode wegführt und schlecht leitende Schichten bildet. Werden diese weggespült, so muss erhöhte Stromintensität eintreten. Diese bildet den kathodischen Erschütterungsstrom.

Bei den anodischen Strömen finden wir nichts Entsprechendes; in der That wird die Vertauschung eines kleinen Theils des Widerstandes (nämlich der stärker sauren Flüssigkeit um die Elektrode) mit einem etwas grösseren Widerstande nicht so viel wirken als der entgegengesetzte Fall.

Sehen wir von dieser Complication ab, so finden wir, dass wenn die Erschütterung den Widerstand nicht verändert, wasserstoffreichste Drähte kathodische Erschütterungsströme geben, mässig mit Wasserstoff beladene stark anodische, wasserstoffarme schwach anodische.

Bei einer gewissen Stärke der kathodischen Ströme kämpft gleichsam derjenige Einfluss, welcher in der Ruhe anodischen Strom erregt, gegen die Verminderung des Widerstandes, welche kathodischen Strom giebt. Die letztere Aenderung wird langsamer ausgeglichen, die erstere schneller, was sich durch den Verlauf dieser Ströme in der beschriebenen Weise zu erkennen giebt.

Theoretische Betrachtungen.

Um die hier beschriebene verwickelte Reihe von Erscheinungen unter zusammenfassende Gesichtspunkte zu ordnen, erlaube ich mir eine Hypothese über die Vorgänge bei der Elektrolyse vorzutragen, die sich an meine früher schon auf-

gestellte Hypothese[1]) über die Natur der galvanischen Kraft anschliesst. Ich habe dieselbe seit 1871 in meinen Vorlesungen über Physik wenigstens nach ihren wesentlichen Grundzügen
743 vorgetragen, bisher aber keine Veranlassung gehabt, in meinen wissenschaftlichen Abhandlungen weiter darauf einzugehen, da ich es für ein wesentliches Erforderniss der wissenschaftlichen Methodik halte, dass man die theoretischen Voraussetzungen nicht weiter specialisirt, als es der vorliegende Gegenstand fordert. In meinen bisherigen Arbeiten über galvanische Polarisation genügte aber das Gesetz von der Constanz der Energie. Dieses Verfahren hat Missverständnisse hervorgerufen, und theils deshalb, theils des vorliegenden Gegenstandes wegen, der eine weitere Specialisirung der theoretischen Hypothesen verlangt, gehe ich auf diese letztere ein.

Ich gehe aus von der l. c. gemachten Voraussetzung über die Ursache der Elektricitätsvertheilung in metallischen Leitern, wonach jeder Substanz, welche metallisch leiten kann, ein verschiedener Grad von Anziehung gegen die beiden Elektricitäten zukommt. Ich halte dabei die Voraussetzung fest, dass wo $+E$ austritt, ein gleich grosses Quantum $-E$ eintritt, und umgekehrt. Dann ist nur nöthig von der auf $+E$ wirkenden Kraft zu sprechen. Ist die Arbeit, welche durch diese Anziehungskräfte geleistet wird, beim Uebergange der elektrostatischen Einheit positiver Elektricität aus irgend einem als Norm dienenden Metall vom Potential Null in das Innere des Metalls M gleich G_m zu setzen und die Potentialfunktion im letzteren gleich φ_m, so ist zwischen zwei Metallen, die wir durch die Indices z und c unterscheiden wollen, elektrisches Gleichgewicht, wenn

$$\varphi_z - G_z = \varphi_c - G_c.$$

Die Constanten G bestimmen also die Ordnung und Entfernung der Metalle in der Volta'schen Spannungsreihe. Sie wachsen, wenn man von den edlen zu den leicht oxydirbaren Metallen fortgeht, und da wir für dieselben einen Namen brauchen, schlage ich vor, sie als die Galvanischen Werthe der Metalle zu bezeichnen. Den Nullpunkt ihrer Scala können wir

1) Helmholtz, Die Erhaltung der Kraft. S. 43 ff. Berlin 1847.

beliebig wählen. Wir wollen vorläufig diesen dem Metall im Elektrometer beilegen, welches die Elektricität der zu untersuchenden Körper aufzunehmen hat und anziehend oder abstossend auf die Theile von unveränderlicher Ladung wirkt (Metall der Quadranten im Quadrantenelektrometer). Dann sind die Grössen $\varphi_z - G_z$ und $\varphi_c - G_c$ gleichzeitig die Potential- 749
werthe, welche die beiden Metalle durch metallische Leitung den betreffenden Theilen des Elektrometers mittheilen.

Um Faraday's elektrolytisches Gesetz zu erklären, nehme ich an, dass in jeder elektrolytisch zerlegbaren Verbindung jeder Valenzwerth des Kation mit einem Aequivalent positiver Elektricität, und jeder Valenzwerth des Anion mit einem Aequivalent negativer Elektricität verbunden sei. Jede Bewegung von Elektricität in der Flüssigkeit geschieht nur in der Weise, dass die Elektricitäten haftend an ihren Jonen sich fortbewegen. Da die schwächsten vertheilenden elektrischen Anziehungskräfte ebenso vollständiges Gleichgewicht der Elektricität im Innern von elektrolytischen Flüssigkeiten erzeugen, wie in metallischen Leitern: so ist anzunehmen, dass der freien Bewegung der positiv und negativ geladenen Jonen keine anderen (chemischen) Kräfte entgegenstehen, als allein ihre elektrischen Anziehungs- und Abstossungskräfte. Mit $+E$ beladene H-Atome, die sich an einer Seite der Flüssigkeit gesammelt haben, der ein negativ geladener elektrischer Leiter genähert ist, sind also nicht als „freier Wasserstoff" aufzufassen, sondern noch als chemisch gebundener. In der That werden sie, sowie der negative Leiter entfernt wird, sich ohne in Betracht kommende Arbeitsleistung wieder mit den Sauerstoffatomen, die die Träger der entsprechenden Aequivalente negativer Elektricität sind, vereinigen.

Damit eine Anzahl positiver Jonen elektrisch neutral und chemisch unverbunden ausscheide, muss die Hälfte davon ihre Aequivalente $+E$ abgeben und dafür die entsprechenden $-E$ aufnehmen. Dieser Vorgang ist mit grossem Arbeitsaufwand verbunden und constituirt die definitive Trennung der vorher bestandenen chemischen Verbindung.

In der That ist bekanntlich der durch die Verbindungswärme gemessene Betrag dieser Arbeit wenigstens bei stark

verdünnten Lösungen, in denen keine Nebenprocesse in Betracht kommen, für jedes basische Atom charakteristisch und unabhängig von der Art der gleichzeitig in der Flüssigkeit vorhandenen sauren Molekeln. Das Gleiche gilt für die letzteren unabhängig von den ersteren. Säurehydrate sind dabei als
750 Wasserstoffsalze zu behandeln. In reinem Wasser und in Lösungen von Alkalihydraten scheint $(+H)$ $(-O-)$ das Anion zu sein, welches neutralisirt, etwa in der Form $(+H)$ $(-O-)$ $(+O-)$ $(+H)$, als Wasserstoffsuperoxyd ausscheidet oder basische Superoxyde bildet.

Ist die elektrolytische Flüssigkeit in Berührung mit zwei Elektroden von ungleichem elektrischen Potential, so tritt zunächst Ansammlung von Atomen des positiven Jon an der negativen Platte, des negativen an der positiven ein, bis im Innern der Flüssigkeit die Potentialfunction einen constanten Werth erreicht hat. Wenn sich positiv beladene Atome längs der äusseren Seite der Elektrodenfläche sammeln, werden an deren innere Seite die entsprechenden Quanta negativer Elektricität herangezogen, und es wird sich eine elektrische Doppelschicht ausbilden müssen, deren Moment so lange zunimmt, bis die an den beiden Elektroden gebildeten Doppelschichten ausreichen, den zwischen ihnen durch die elektromotorische Kraft der Kette gesetzten Sprung des Potentialwerthes hervorzubringen. Ich habe schon in meiner Mittheilung vom 27. Februar 1879[1]) im Anschluss an die von Sir W. Thomson dafür gegebenen Beweise hervorgehoben, dass hierbei Molecularkräfte von sehr kleinem, aber endlichem Wirkungsbereich eingreifen müssen, weil sonst die Entfernung der beiden Schichten voneinander unendlich klein und die der Ansammlung entsprechende Arbeit der elektrischen Fernkräfte unendlich gross werden würde. Im vorliegenden Falle ist mindestens die eine Schicht an ponderable Atome gekettet, und die Doppelschicht wird deshalb endliches Moment behalten und einen Condensator von ausserordentlich grosser Capacität darstellen. So lange keinerlei chemische Processe die Menge der angesammelten Elektricitäten verändern, ist in einem solchen Falle das

1) Helmholtz, Wied. Ann. Bd. 7. S. 338. 1879. (Voriger Aufsatz.)

Potential der Flüssigkeit zwischen den beiden Elektroden dadurch bestimmt, dass die gleichen Mengen von $+E$ und $-E$, gebunden an ihre Jonen, sich an den beiden Elektroden angesammelt haben und dadurch die relative Dicke der beiden entsprechenden Hälften der Doppelschichten bestimmt ist. Bezeichnen wir mit E die Menge der angesammelten Elektri- 751
cität, mit F_1 und F_2 die Oberflächen der beiden Elektroden, mit C_1 und C_2 die Capacitäten der Flächeneinheiten (welche möglichereise Functionen der Dicke der Schicht sind), mit φ_1, φ_2 und φ_0 die Potentialwerthe der beiden Metallplatten und der Flüssigkeit, so wird Gleichgewicht sein, wenn:

$$E = F_1 . C_1 . (\varphi_1 - \varphi_0), \qquad E = F_2 . C_2 . (\varphi_0 - \varphi_2) \tag{1}$$

$$\varphi_1 - G_1 - \varphi_2 + G_2 = A, \tag{1a}$$

wo mit A die elektromotorische Kraft der Kette bezeichnet ist. Daraus ergiebt sich:

$$\left.\begin{aligned} E\left\{\frac{1}{F_1 C_1} + \frac{1}{F_2 C_2}\right\} &= A + G_1 - G_2 \\ \varphi_1 - \varphi_0 &= (A + G_1 - G_2)\frac{F_2 C_2}{F_2 C_2 + F_1 C_1} \\ \varphi_0 - \varphi_2 &= (A + G_1 - G_2)\frac{F_1 C_1}{F_1 C_1 + F_2 C_2} \end{aligned}\right\} \tag{1b}$$

Durch diese Bedingungen ist der Gleichgewichtszustand vollständig bestimmt. Um denselben herzustellen, müssen die Quanta $+E$ der Kathode und $-E$ der Anode zufliessen. Da die elektrischen Doppelschichten einander sehr nahe und infolge dessen die Capacitäten C sehr gross sind, so erscheint diese Elektrisitätsbewegung als ein nicht ganz unbedeutender, aber schnell vergänglicher Strom. Die beschriebene Ladung der Platten können wir als die condensatorische bezeichnen. Können die beiden Platten mit Beseitigung der zwischen ihnen herrschenden elektromotorischen Kraft leitend verbunden werden, so tritt ein ebenso grosser Rückstrom ein. Uebrigens sind sie stromlos, wenn ihre Ladungen ausgebildet sind und an ihnen keine Processe stattfinden, welche einen Theil der Elektricität der Grenzschichten beseitigen können. Zu solchen Processen gehören:

1) Elektrolytische Abscheidung der Jonen aus der Flüssigkeit, wobei jene elektrisch neutral werden, indem die Hälfte derselben ihr Aequivalent E abgiebt und dafür das entgegengesetzte aufnimmt. Dabei kommt theils elektrische, theils moleculare Arbeit in Betracht. Die erstere besteht an der Kathode darin, dass eine Menge $-E$ aus dem Potential der Kathode in das der Flüssigkeit übertragen wird, die moleculare hauptsächlich darin, dass die an das Kation gebundenen Aequivalente $+E$ losgelöst und dafür Aequivalente $-E$ eingeführt werden, woneben ausserdem die schwächeren durch die Auflösung und die Aenderung des Aggregatzustandes gesetzten Arbeitsleistungen in Betracht kommen. Bezeichnen wir diese gesammte moleculare Arbeit für die Einheit $+E$ mit K_1, so ist die zu leistende Arbeit für die Einheit an die Kathode übergehender $+E$: 752

$$\varphi_1 - G_1 + K_1 - \varphi_{0,1}.$$

Mit $\varphi_{0,1}$ ist der Werth des Potentials in der Flüssigkeit bezeichnet dicht an der Aussenseite der elektrischen Doppelschicht.

So lange diese Grösse positiv ist, wird der Uebergang nicht erfolgen, wohl aber, wenn sie negativ zu werden anfängt.

Der grösste Werth der Potentialdifferenz, der an einer Kathodenfläche eintreten kann, ist also:

$$\varphi_1 - \varphi_{0,1} = G_1 - K_1. \qquad (2)$$

Sobald diese Grenze überschritten wird, fängt die elektrolytische Action an.

Aehnliche Betrachtungen gelten für die Anode.

Die Art des Vorganges, dessen Arbeit durch die Grösse K gemessen wird, kann übrigens verschieden sein, je nachdem das betreffende Kation sich einfach ausscheidet, entweder wie ein galvanoplastisch niedergeschlagenes Metall, oder in der Flüssigkeit gelöst bleibt, aber nicht mehr als positiver Bestandtheil eines Salzes, sondern als elektrisch neutrale freie Verbindung. So namentlich der Wasserstoff aus den gewässerten Säuren, der bei langsamer Entwickelung sich in der Flüssigkeit löst und durch Diffusion verbreitet, bei beginnender Uebersättigung der Flüssigkeit dagegen sich als Gas entwickelt. In anderen Fällen ist es nicht das Kation direct, welches neutralisirt und ausgeschieden wird, sondern dieses kann auch ein

anderes, seine $+E$ leichter abgebendes Atom aus einer dort bestehenden Verbindung drängen, z. B. Kalium den Wasserstoff des Wassers.

Von den hierbei stattfindenden Umsetzungen kommen jedenfalls diejenigen, welche die den Strom hemmende Kraft der Zelle vergrössern oder die treibende verkleinern, wie die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds als nothwendige Glieder des elektrolytischen Processes in Betracht. Unter den die Wärmeentwickelung vermehrenden Umsetzungen dagegen könnten auch eigentlich secundäre Zersetzungen vorkommen, die ohne Zuthun der elektrischen Kräfte und ohne Rückwirkung auf diese ablaufen, wie z. B. Zerfall des ausgeschiedenen Wasserstoffsuperoxyds in Sauerstoff und Wasser, oder des Stickstoffperoxyds N_2O_4 aus der Salpetersäure in salpetrige und Salpetersäure, und der ersteren wieder in Salpetersäure und Stickoxyd. Welche unter diesen neugebildeten Verbindungen noch einen erleichternden Einfluss auf die Elektrolyse haben, wird durch Specialuntersuchungen über die einzelnen Fälle zu entscheiden sein. 753

In denjenigen Fällen, wo schon vor der Schliessung des Stromes die für beide Stromrichtungen in Betracht kommenden Jonen in reichlicher Menge und in gut leitendem Zustande vorhanden sind, wird die Gleichung:

$$\varphi - G - \varphi_{0,1} = -K$$

schon vor der Schliessung des Kreises erfüllt sein, und der Eintritt des Stromes hieran nichts ändern; es wird also nach dessen Schliessung keine neue condensatorische Ladung erst gebildet zu werden brauchen. Dies ist der Fall bei den sogenannten constanten Ketten, also wenn ein Metall mit einer dasselbe Metall enthaltenden Lösung in Berührung ist, aus der es als Kation ausscheidet oder in die es als Anion eintritt. Auch, wenn Platin oder Kohle in salpetriger Salpetersäure stehen. Wenn eins von beiden in reiner Salpetersäure steht, wird es wenigstens nicht negativer bei ungeschlossener Kette sein können. als bei geschlossener. Wohl aber würde es möglicherweise positiver sein d. h. eine Sauerstoffpolarisation haben können. Ebenso wird Kupfer in verdünnter Schwefelsäure vor der

Stromschliessung negativ geladen worden sein und Wasserstoffpolarisation haben können, aber positivere Ladung als dem Gleichgewichtszustande entspricht, würde sich nicht halten. Hier ist das Kation Wasserstoff, als Anion aber tritt Kupfer ein. Beide sind verschieden, und es kann deshalb die Differenz des elektrischen Potentials und der condensatorischen Ladung eintreten, die dem Unterschiede dieser beiden Jonen entspricht. Somit wird Kupfer in verdünnter Schwefelsäure
754 als Kathode auch zuerst einen condensatorischen Ladungsstrom zeigen, dessen Stärke schnell schwindet, während derselbe wegfällt, wenn es in einer Lösung von Kupfervitriol steht.

Von dem Zeitpunkte ab, wo an einer der Elektroden die Dicke der elektrischen Schicht so weit gewachsen ist, dass das dortige Jon sich neutralelektrisch auszuscheiden beginnt, wird an dieser das Moment der elektrischen Doppelschicht und daher auch die Potentialdifferenz nicht mehr wachsen können, sondern nur noch an der anderen Elektrode, bis auch an dieser die Grenze der Zersetzung erreicht ist. Damit dies geschehe, wird nach Gleichungen 2 und 1a:

$$\varphi_1 - G_1 - \varphi_2 + G_2 = A > K_2 - K_1$$

werden müssen.

Dieselben Betrachtungen bestimmen dann auch unmittelbar das Gesetz der Stromstärke in den sogenannten constanten Ketten. Zu den letzteren gehören alle solche, in denen sich schon vor der Schliessung des Stromes das während der Elektrolyse bestehende elektrische Gleichgewicht zwischen Metallplatte und Flüssigkeit hat herstellen können.

Dann wird, wenn J die Intensität des Stromes, W den Widerstand in der metallischen, w den in der flüssigen Leitung bezeichnet, nach Ohm's Gesetz sein:

$$\varphi_1 - \varphi_2 - G_1 + G_2 - A = -JW$$
$$\varphi_{0,1} - \varphi_{0,2} = +Jw.$$

Da nach Gleichung (2):

$$\varphi_1 - \varphi_{0,1} - G_1 = -K_1,$$
$$\varphi_2 - \varphi_{0,2} - G_2 = -K_2,$$

ergiebt sich:

$$K_2 - K_1 - A = -J(W + w),$$

d. h. die sonst etwa noch vorhandene elektromotorische Kraft A wird um $K_2 - K_1$ verringert. Wenn $A = 0$, ist $K_1 - K_2$ die elektromotorische Kraft im Kreise. Diese hängt also nur von der molecularen Arbeit der elektrolytischen Zersetzung, die durch die Constanten K gemessen wird, nicht von den galvanischen Werthen G der Elektroden ab.

Auf die Erörterung der etwa in der Flüssigkeit vorhandenen elektromotorischen Kräfte will ich hier nicht näher eingehen, sondern verweise auf meine frühere Abhandlung vom 755
26. November 1877.[1])

Ist neutraler Sauerstoff in der Flüssigkeit aufgelöst, so wird die Kathode ihre negative Elektricität mit den Aequivalenten $(+E)$ dieses Elementes austauschen können, während der negativ gemachte O sich mit dem herangeführten + H verbindet. Da O jedenfalls geringere Anziehungskraft zum $+E$ hat als H, so wird dadurch die Potentialdifferenz an der Kathode erheblich herabgesetzt, und es wird in diesem Falle eine viel schwächere elektromotorische Kraft genügen einen dauernden, aber in seiner Intensität durchaus von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes abhängigen Strom zu unterhalten. In der That geschieht dann an der Kathode die Vereinigung von freiem $\pm O$ mit $+H_2$, während an der Anode $\pm O$ aus der Verbindung H_2SO_4 ausscheidet. Dies ergiebt die von mir als Convectionsströme bezeichneten Ströme, über welche ich der Akademie am 31. Juli 1873[2]) berichtet habe.

In dieselbe Kategorie gehören eine Menge anderer Fälle, in denen ein das Freiwerden einer der Elektricitäten erleichternder Bestandtheil in sehr geringer Menge in der Lösung vorkommt und erst allmählig durch Diffusion herangeschafft wird.

2) Ein zweiter Process, der eine positiv elektrische Grenzschicht beseitigt, ist die Occlusion des Wasserstoffs

1) Helmholtz, Wied. Ann. Bd. 3. S. 201. 1878. (Oben Nr. XLIV.)
2) Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. 150. S. 483. 1873. (Oben Nr. XLII.)

in das Metall der Kathode. Am reichlichsten und schnellsten geschieht dies nach Graham's Entdeckung am Palladium, deutlich nachweisbar aber auch am Platin. Dass der Wasserstoff auch in dieses Metall tief eindringe, ist von Hrn. E. Root[1]) nachgewiesen worden.

Die von mir oben beschriebenen Versuche lehren, dass Wasserstoff bei Kräften, welche noch nicht zur Wasserzersetzung ausreichen, zur Occlusion kommen kann. Es war dazu eine Potentialdifferenz von etwa ein Daniell gegen die Sauerstoff entwickelnde Anode nöthig.

756 Nehmen wir an, dass (+ H) eintreten kann in das Pt, welches um jedes occludirte Wasserstoffatom $-E$ ansammelt, so würde bei der Elektrolyse Pt in die Verbindung mit dem H_2 einrücken, aus welcher das SO_4 verdrängt wird, und dadurch die chemische Arbeit der Elektrolyse vermindert werden. Die Verbindung, in welche hierbei das Platin mit dem Wasserstoff tritt, würde nicht nothwendig als eine chemische nach festen Massenverhältnissen geschlossene zu betrachten sein. Die S. 903 ff. beschriebenen Versuche zeigen aber, dass erst nach Ueberschreitung einer gewissen Grösse der elektromotorischen Kraft Wasserstoff in das Platin einzutreten beginnt, dann aber auch gleich in relativ grosser Menge in lang dauerndem und anfangs auch starkem Strome. Hat man diese Beladung, wie sie unter Wirkung der oben mit $\mathfrak{E} = 200$ bezeichneten elektromotorischen Kraft eintritt, abgewartet, so tritt bei Steigerung der elektromotorischen Kraft bis $\mathfrak{E} = 500$ kein Strom mehr ein, der den Eintritt erheblicher Mengen von Wasserstoff in das Platin anzeigte. Erst wenn man diese Grenze, wo Wasserzersetzung beginnt, überschritten hat, scheinen neue Mengen Wasserstoff einzutreten. Darauf lässt der Umstand schliessen, dass nach langer Einwirkung solcher stärkeren Ströme die geänderte Richtung der Erschütterungsströme bei aufgehobenem primären Strome eine Aenderung im Zustande des Metalles anzeigt, und dass beim Abwärtsgehen über die genannte Grenze ($\mathfrak{E} = 500$) sich ein sehr starker und anhalten-

1) E. Root, Berl. Monatsber. 16. März 1876; Pogg. Ann. Bd. 159. S. 416. 1876; vgl. auch Crova Mondes Bd. 5. S. 210. (Oben Nr. XLIII.)

der anodischer Strom entwickelt, der eine ziemlich erhebliche Menge locker gebundenen Wasserstoffs beseitigen muss. Beim Palladium sieht man unter entsprechenden Umständen eine Wasserstoffentwickelung in Bläschen vor sich gehen.[1]) Der bei $\mathfrak{E} = 200$ aufgenommene Wasserstoff entweicht dagegen erst bei schwach negativen elektromotorischen Kräften $\mathfrak{E} = -200$, wie man an den dann eintretenden stärkeren und dauernden anodischen Strömen erkennt.

Das Eindringen des Wasserstoffs in das Innere des Metalls müssen wir uns als einen sehr langsam vorschreitenden Process, der im ganzen wohl der Leitung der Wärme in sehr schlechten Wärmeleitern ähnlich ist, vorstellen. Selbst bei 757 den Drähten von 0,5 mm Durchmesser, die ich angewendet habe, sind mindestens 8 Tage nöthig, um annähernd vollständige Sättigung mit Wasserstoff oder annähernd vollständige Reinigung davon zu bewerkstelligen.

Solches mit H beladenes Palladium oder Platina verhält sich dem unveränderten Metall gegenüber im galvanischen Kreise wie ein positives Metall. In Gleichung (2) haben wir gefunden, dass:

$$\varphi_1 - \varphi_{0,1} = G - K = -4\pi\mu,$$

wo μ das Moment der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche bezeichnet, in seinem Vorzeichen entsprechend der in der Flüssigkeit liegenden elektrischen Grenzschicht.

Die die chemische Arbeit messende Constante K des Platina, bezogen auf Wasserstoffeintritt, wird jedenfalls wachsen müssen, je mehr Wasserstoff eintritt; im Anfang scheint diese Steigerung aber sehr langsam zu geschehen, da eine grosse Menge eintritt, wenn überhaupt die Grenze der dazu nothwendigen elektromotorischen Kraft überschritten ist. Wenn wir dagegen annehmen, dass der galvanische Werth G des Metalls mit steigender Wasserstoffocclusion anfangs schnell wächst, so wird auch die Doppelschicht längs der Oberfläche geändert werden, sodass unter gleichen Umständen ihr in der Flüssigkeit liegender Theil schwächer positiv oder stärker

1) Beobachtung von Hrn. J. Moser.

negativ wird. Aus dieser Annahme würde sich zunächst die eigenthümliche Nachwirkung vorausgegangener starker Ströme während des Processes der Beladung mit Wasserstoff erklären. Eine zeitweilig einwirkende stärkere elektromotorische Kraft wird H kräftig herandrängen und zunächst eine dünne oberflächliche Schicht des Platina stark damit beladen. Dem entsprechend wird sich an der Aussenseite der Elektrodenfläche eine stärker negative Grenzschicht ausbilden. Hört nun bei einer Rückkehr zu einer schwächeren elektromotorischen Kraft die starke Zufuhr von H auf, so wird dasselbe aus der äusseren Schicht des Metalls in die tiefer gelegenen wasserstoffärmeren hinüber wandern. In dem Maasse, als die äussere Schicht sich des Wasserstoffs entledigt, wird ihre äussere Belegungsschicht auch wieder neue positive Bestandtheile auf-
758 nehmen müssen, und deren Heranfliessen kann sich in der Verstärkung des Stromes ausdrücken. Wesentliche Bedingung für diesen Erfolg wird also sein, dass schneller Abfall der Wasserstoffbeladung gegen das Innere des Metalls stattfinde, sodass das Abfliessen nach der Tiefe schnell genug vor sich gehe. Die Wasserstoffsättigung des Metalls wird also noch neu und unvollständig sein müssen. Ausserdem wird die elektromotorische Kraft zureichen müssen, den Rücktritt der höheren Beladung aus der Oberfläche des Metalls an das Wasser zu verhindern.

Was die Wirkungen des Flüssigkeitsstromes längs der Oberfläche der Elektrode betrifft, so können hier zunächst, wie ich schon oben bemerkt habe, Widerstandsänderungen in Betracht kommen, die durch Wegspülung schlecht leitender Schichten verursacht sind. Als solche betrachte ich die kathodischen Erschütterungsströme, die bei hinreichend intensivem primären kathodischen Strome auftreten und unmittelbar nach dem Aufhören des letzteren in die gegentheilige Richtung umschlagen.

Auf die übrigen Erschütterungsströme, welche bei anodischem, schwach kathodischem oder ganz fehlendem primären Strome eintreten, kann man dieselbe Erklärung anwenden, die ich auf die elektrocapillaren und capillarelektrischen Erscheinungen bei der Berührung von Glas und Wasser angewendet habe. Der Wasserstrom verschiebt die der Elektrode anliegenden Wasserschichten, in denen das entsprechende Jon mit seinen elektrischen Aequivalenten aufgehäuft ist. Dieser bewegliche Theil der elektrischen Grenzschicht wird stromabwärts zusammengedrängt, und wo er eine hinreichende Dicke gewinnt, wird das Jon unter elektrischer Neutralisation frei werden. Ist das Jon das Anion der Flüssigkeit (O), so wird die Entwickelung desselben $+E$ aus der Elektrode austreten machen, unmittelbar nachher wird neues $(-O-)$ von der Flüssigkeit her zuströmen und die Doppelschicht wieder herstellen. Beides giebt einen anodischen Strom. Dagegen würde eine Schicht des Kation bei Wasserströmung einen kathodischen Strom geben müssen. Die Erschütterungsströme werden um so stärker werden, je mehr von dem betreffenden Jon angesammelt, und je näher es der Grenze des Freiwerdens ist; 759
also 1) bei elektromotorischen Kräften, die zur dauernden Zersetzung genügen oder beinahe genügen, 2) bei grösserem positiven Werth der galvanischen Constante $(G-K)$ für die anodischen Ströme, bei grösserem negativen für die kathodischen Ströme.

Die am Platina beobachteten Erscheinungen entsprechen diesen Voraussetzungen, wenn wir annehmen, dass wasserstofffreies Platina sehr schwach positiv gegen die von mir als Elektrolyt gebrauchte sehr verdünnte Schwefelsäure ist, dass das im mässigen Grade mit Wasserstoff beladene Platina einen grösseren positiven Werth von $(G-K)$ hat, und eine stärkere negative Beladungsschicht in der Flüssigkeit bildet, dass dagegen bei starker Beladung der galvanische Werth G des Wasserstoffplatins ein Maximum erreicht, K dagegen, welches die moleculare Arbeit der eintretenden Occlusion misst, und nach vollendeter Sättigung in den der Entwickelung freien Wasserstoffs entsprechenden Werth übergegangen sein muss, schnell steigt, und das Metall daher eine positive äussere Grenzschicht von (+H) ausbildet.

Nach den hier gemachten Voraussetzungen würden wir durch die Erschütterungsströme, wenigstens bei mangelndem primären Strome, immer den Sinn der Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeit und Metallplatte angezeigt erhalten, indem kathodische Ströme negative Ladung des Metalls, anodische positive Ladung anzeigen.

XLVII.

Eine elektrodynamische Waage.[1])

Aus: Wiedemann's Annalen Bd. XIV. S. 52—54.

52 Um die durch die Veränderungen der Richtung und Intensität des Erdmagnetismus verursachten Störungen bei der Messung galvanischer Ströme durch ihre elektromagnetische Wirkung zu vermeiden, habe ich mich bemüht eine elektrodynamische Waage zu construiren. An den Enden des Balkens einer kleinen chemischen Waage habe ich statt der Schalen zwei Spiralen von Kupferdraht aufgehängt, deren Höhe ihrem inneren Durchmesser gleich ist. Ihre Axe ist vertical, sie können sich um dieselbe nicht drehen. Zwei grössere, ebenso hohe Spiralen von grösserem Radius werden in einer festen Stellung von einem horizontalen Metallstabe gehalten, der in seiner Mitte an der die Waage tragenden Säule befestigt ist. Die Verbindungen der Drähte sind derart angeordnet, dass die eine der beweglichen Spiralen von der festen angezogen, die andere abgestossen wird. Beide feste Spiralen liegen etwas oberhalb der beweglichen. Die angezogene Spirale hebt sich, die abgestossene sinkt beim Durchleiten des Stromes durch den Schliessungskreis.

Bei der Construction einer solchen Waage sind zwei Schwierigkeiten zu überwinden. Erstens muss der Strom in die beweglichen Spiralen ohne Verminderung ihrer Beweglichkeit und ohne Einführung schwach aneinander gepresster Con-

1) Aus Proceedings of the London Roy. Soc. 1881. 7. April.

tactstellen, wodurch der Widerstand verändert würde, eingeführt werden. Diese Schwierigkeit liess sich in sehr befriedigender Weise durch Anwendung von Rauschgold beseitigen. Etwa 30 cm lange und 6—7 mm breite Streifen hiervon sind sehr 53
biegsam, zeigen keine innere Reibung, haben einen sehr mässigen Leitungswiderstand und werden infolge ihrer relativ grossen Berührungsfläche mit der Luft nicht leicht erhitzt. Jede der beweglichen Spiralen wurde mit den anderen den Strom leitenden Drähten durch zwei solche Streifen verbunden, welche von den am oberen Theil des Glaskastens der Waage befestigten Messingstücken herunterhängen.[1])

Die zweite Schwierigkeit ist, die Spiralen in eine solche Lage zueinander zu bringen, dass weder die Stabilität noch die Empfindlichkeit der Waage beeinträchtigt wird. Hierzu darf die Intensität der elektrodynamischen Kraft während der gewöhnlichen kleinen Schwingungen der Waage sich nicht zu sehr ändern. Diese Kraft ist bekanntlich Null, wenn die Mitte der beweglichen Spirale in einer Höhe mit der der festen liegt, sodann bei unendlicher Entfernung beider Spiralen voneinander. Zwischen beiden Lagen existirt ein Maximum der Kraft, welches nahezu der Coincidenz der oberen Fläche der einen mit der unteren Fläche der anderen Spirale entspricht. Zwischen der centralen Lage und den Lagen der Maximalwirkung ist der Differentialquotient der Kraft bei wachsendem Abstand der Mittelpunkte der Spiralen positiv und wird bei Ueberschreitung der Lage der Maximalwirkung negativ. Bei unendlicher Entfernung wird er wieder Null. Zwischen der Lage der Maximalwirkung und der unendlichen Entfernung muss es also eine Lage geben, wo der negative Differentialquotient der Kraft ein Maximum hat, und der zweite Differentialquotient Null ist. Diese Lage muss man den Spiralen geben. Da stets der Abstand des einen Spiralenpaares um ebensoviel vermindert wird, wie der des anderen vermehrt wird, so hängt die Veränderung

1) Solche Streifen von Rauschgold, durch welche ein Strom geleitet wird, und die zwischen die Magnetpole gehängt werden, können sehr gut zur Demonstration der Wirkung des Magneten auf bewegliche Leiter dienen. Sie werden angezogen, abgestossen, gegen die Schwere gehoben, oder in Spiralen um den Magnet gewickelt, je nach der Lage des letzteren.

der Kraft nur vom zweiten Differentialquotienten ab. Ist derselbe positiv, so erzeugt der Strom ein labiles Gleichgewicht;
54 ist er negativ, so wird die Stabilität der Waage vermehrt; d. h. sie ist mit Strom weniger empfindlich als ohne Strom. Werden die Spiralen auf die richtige Entfernung gebracht, so wird weder die Empfindlichkeit noch die Stabilät der Waage geändert, und auf diese Weise kann man die richtige Stellung finden.

Ist der Apparat gut eingestellt, so ist der Fehler, welcher bei der Einstellung der Waage gemacht werden kann, nicht grösser als ein Milligramm. Da die durch den Strom ausgeübte Kraft dem Quadrat der Intensität proportional ist, so bestimmt man die Intensität eines Stromes, welcher durch ein Gramm äquilibrirt wird, bis auf $^1/_{2000}$. Die Kraft, welche der elektrodynamischen Kraft entgegenwirkt und sie misst, ist allein die Schwere und keinen Schwankungen unterworfen, wie der Erdmagnetismus oder die Elasticität eines gedrillten einfachen oder bifilaren Drahtes, an welchem solche Spiralen aufgehängt sind.

Die Bestimmungen der elektrodynamischen Aequivalente des einem Gegengewicht von 1 g entsprechenden Stromes, welche durch verschiedene Beobachter während des letzten Jahres angestellt wurden, haben eine sehr befriedigende Uebereinstimmung ergeben.

XLVIII.

Ueber galvanische Polarisation des Quecksilbers und darauf bezügliche neue Versuche des Hrn. Arthur König.

Aus: Monatsberichte der Berliner Akademie vom 3. November 1881.

Die Oberfläche des Quecksilbers bietet eigenthümliche Vor- 915
theile beim Studium der galvanischen Polarisation, die den festen Metallen abgehen. Dies veranlasste mich Hrn. A. König aufzufordern, im hiesigen Universitätslaboratorium eine Reihe von Messungen über die Capillarspannung der galvanisch polarisirten Quecksilberflächen nach einer neuen Methode vorzunehmen, bei welcher der störende Einfluss der so veränderlichen Adhäsion der beiden Flüssigkeiten an den Glaswänden wegfällt, und gleichzeitig die optischen Schwierigkeiten bei der Messung der Niveaudifferenz zwischen der oberen Fläche und dem grössten Umfange eines ruhenden Quecksilbertropfens vermieden werden. Hr. König hat zu dem Ende die Oberflächenspannung in einem Quecksilbertropfen bestimmt, der durch einen festen kreisförmigen Glasrand von 9 mm Durchmesser begrenzt war. Die scharfe Kante dieses Randes war die Schnittlinie zweier unter 45° gegen die Verticale geneigter Schliffflächen. Der Tropfen wurde so weit hervorgedrängt, bis die Krümmung in der Mitte seiner oberen Fläche ein Maximum erreichte. Diese Krümmung selbst konnte durch das Ophthal- 946
mometer mit grosser Schärfe gemessen werden. Die Integration einer von Poisson aufgestellten Differentialgleichung ergiebt dann eine Beziehung zwischen Krümmungsradius und Ober-

flächenspannung, welche sich zur numerischen Ausrechnung der letzteren mit beliebiger Genauigkeit benutzen lässt.

Die Polarisation der Quecksilberfläche wurde nach der von mir bei der Untersuchung der Bewegungsströme an polarisirten Flächen angewendeten Methode [1]) in folgender Weise bewirkt.

In die Flüssigkeit, unter welcher sich das Quecksilber befand, tauchten zwei Platinbleche ein, die mit den Poldrähten einer aus zwei Daniell'schen Elementen (ohne Diaphragma) bestehenden Batterie verbunden waren. Dasjenige dieser Elemente, dessen Zinkpol direct zu der einen Platinplatte führte, hatte eine Nebenschliessung von 1000 SE. Widerstand. Durch Messung der Intensitäten in den verschiedenen Zweigen dieses Stromnetzes ergab sich, dass zwischen den Enden dieser Nebenschliessung eine Potentialdifferenz von 0,86 D bestand. Indem nun der Zuleitungsdraht zu der Quecksilberkuppe an verschiedenen Stellen dieser Nebenschliessung abgezweigt wurde, und man ferner noch, wenn es nöthig wurde eine stärkere Wasserstoffpolarisation zu erzeugen, als sie durch directe Verbindung der Quecksilberkuppe mit der Platinkathode gegeben war, ein Daniell'sches Element in den genannten zur Quecksilberkuppe führenden Draht einschaltete, liessen sich alle Polarisationszustände innerhalb derjenigen Grenzen herstellen, welche einerseits in einer zu starken Wasserstoffentwickelung an der Quecksilberkuppe und andererseits in einer Trübung der letzteren durch Bildung von Quecksilberoxyd gegeben waren. In beiden Fällen konnte nämlich die Quecksilberkuppe nicht mehr zur Spiegelung benutzt werden, und damit wurde eine Bestimmung der Oberflächenspannung unmöglich. Die Art und Grösse der Polarisation soll in dem Folgenden angegeben werden durch die (positive oder negative) Differenz, um welche das Potential der Quecksilberkuppe das der Platinkathode übertraf.

Die vollständigere Beschreibung der angewendeten Methoden und der erlangten Resultate wird einem anderen Orte
947 vorbehalten. Hier möge es genügen, von den letzteren nur die die Grenzen der Aenderung bezeichnenden Zahlen anzugeben.

1) Monatsberichte vom 11. März 1880. — Wiedemann's Annalen Bd. 11. S. 738—740. (Vorhergehender Aufsatz.)

Die mittlere der nachfolgend gemachten Angaben bezieht sich auf das an dieser Stelle eintretende Maximum der Oberflächenspannung; die ersten und letzte Angabe hingegen auf die möglichen Grenzen der Polarisation.

$\frac{1}{10}$ procentige Schwefeläure.

Pot.-Diff.	Oberflächenspannung
0,00 D	45,17 mg/mm
+ 0,09 „	45,76 „
+ 0,86 „	30,50 „

1procentige Schwefelsäure.

Pot.-Diff.	Oberflächenspannung
0,00 D	47,14 „
+ 0,26 „	47,59 „
+ 0,86 „	32,21 „

5procentige Schwefelsäure.

Pot.-Diff.	Oberflächenspannung
0,00 D bis + 0,09 „	47,58 „
+ 0,17 „	47,81 „
+ 0,67 „	31,97 „

1procentige Salpetersäure.

Pot.-Diff.	Oberflächenspannung
+ 0,09 D	42,35 „
+ 0,26 „	42,52 „
+ 0,86 „	32,93 „

5procentige Salpetersäure.

Pot.-Diff.	Oberflächenspannung
0,00 D	33,03 „
+ 0,60 „	34,83 „
+ 0,77 „	34,68 „

Chlorwasserstoffsäure (5% Gehalt an käuflicher Salzsäure).

Pot.-Diff.	Oberflächenspannung
— 1,00 D	44,39 „
— 0,14 „	48,27 „
+ 0,52 „	42,78 „

948 Concentrirte Lösung von Magnesiumsulfat.

Pot.-Diff.	Oberflächenspannung
— 1,00 D	29,57 mg/mm
— 0,66 „	37,54 „
+ 0,09 „	55,41 „
+ 0,85 „	38,83 „

Concentrirte Lösung von Natriumsulfat.

Pot.-Diff.	Oberflächenspannung
— 1,00 D	32,97 „
+ 0,17 „	47,62 „
+ 0,86 „	30,34 „

Concentrirte Lösung von Chlornatrium.

Pot.-Diff.	Oberflächenspannung
— 0,57 D	34,69 „
+ 0,17 „ bis + 0,26 „	52,10 „
+ 0,86 „	43,27 „

Concentrirte Lösung von Zinksulfat.

Pot.-Diff.	Oberflächenspannung
— 1,00 D bis + 0,14 „	constant 48,36 „
+ 0,34 „	50,32 „
+ 0,86 „	45,28 „

Bei einer Lösung von Merkuronitrat ergab sich bei allen Polarisationszuständen die Oberflächenspannung gleich 29,36 „

In einer frisch bereiteten Lösung von Aetznatron ergab sich:

Pot.-Diff.	Oberflächenspannung
— 1,00 D	24,86 „
0,00 „	51,49 „
+ 0,77 „	41,94 „

Bei derjenigen Polarisation, welche durch die Potentialdifferenz — 0,77 D bezeichnet ist, wird wahrscheinlich etwas

Quecksilber in die Lösung übergegangen sein, denn eine zweite Versuchsreihe ergab:

949

Pot.-Diff.	Oberflächenspannung
— 1,00 D	28,15 mg/mm
+ 0,26 „	47,73 „
+ 0,86 „	44,99 „

Liess man das Quecksilber längere Zeit in einem Polarisationszustande, der der Potentialdifferenz + 0,86 entsprach, so bildete sich eine braune in losen Blättern auf der Kuppe liegende Masse (HgO?), die wohl ohne Zweifel die Zusammensetzung der Flüssigkeit ziemlich beeinflusst haben muss; denn nach Entfernung dieser braunen Masse ergaben die Bestimmungen der Oberflächenspannungen bei verschiedenen Polarisationszuständen Werthe, welche kein deutlich ausgesprochenes Maximum mehr zeigten und zwischen 35,03 und 52,52 mg lagen.

Ausser dieser letzten Versuchsreihe und derjenigen, welche in der Lösung von Merkuronitrat gemacht wurde, zeigte sich beständig, dass von dem Zustande der stärksten noch verwendbaren Wasserstoffpolarisation bis zu einer mittleren Polarisation die Oberflächenspannung continuirlich zunahm und von diesem Maximum dann bis zu dem am weitesten nach der Sauerstoffseite hin liegenden Polarisationszustand wieder abnahm.

Dass eine solche Abnnahme der Capillarspannung durch starke negative Ladung des Quecksilbers hervorgebracht werden kann, zeigen schon einige Versuche von Hrn. Quincke, in denen aber die von ihm aufgestellte Hypothese, dass elektrolytische Ausscheidung der in der Lösung enthaltenen Metalle von Einfluss gewesen sei, wahrscheinlich zutrifft, da dabei elektromotorische Kräfte von 4 bis 10 Grove's angewendet waren. Auch in Hrn. König's Versuchen zeigt sich beim Zinksulfat die Capillarconstante vom Potentialwerthe — 0,14 bis zu dem — 1 unveränderlich. Der erstere Werth entspricht einer Differenz von zwei Daniell's zwischen der Platinanode und dem Quecksilber. Da die elektromotorische Gegenkraft von Zinksulfatlösung, die zwischen Platinelektroden zersetzt wird, nach den Beobachtungen von Hrn. Fr. Exner[1]) 2,14

1) Wied. Ann. Bd. 6. S. 364.

Daniell's beträgt, so zeigt auch hier das Constantwerden der Capillarconstante wohl elektrolytische Ausscheidung des Zinkes an. Nach Beobachtungen von Hrn. König verhalten sich die elektromotorischen Kräfte eines Daniell zu denen, 950
welche man erhält, wenn man das Zink darin durch amalgamirtes Magnesium oder Natrium ersetzt, wie:

$$62:95:234 = 1:1{,}53:3{,}77.$$

Daraus folgt, dass in den Versuchen über die Capillarspannung Reduction des Magnesium- und Natriumsulfats erst bei den mit $-0{,}67$ und 2,91 bezeichneten Potentialwerthen hätte eintreten können. Bis zu letzterem Werthe sind die Versuche in den Lösungen der Natronverbindungen nicht fortgesetzt. Mit Ausnahme der genannten Fälle, nämlich der Quecksilber enthaltenden Lösungen, der Zinklösungen mit negativen Potentialwerthen, und vielleicht auch der Magnesialösung bei den höchsten Potentialwerthen, kann es zu einem dauernden elektrolytischen Zersetzungsstrom von solcher Stärke nicht gekommen sein, dass dadurch das im polarisirten Zustande der Kuppe bestehende Gleichgewicht zwischen elektrischen und molecularen Kräften erheblich gestört worden wäre.

Dass wir bei wirklich ausgeführten Versuchen über galvanische Polarisation uns diesem Gleichgewicht bis auf eine fast verschwindend kleine Differenz genähert haben, erkennen wir daraus, dass die elektrische Bewegung, der vorher bestehende galvanische Strom, aufhört, oder nur in verschwindend kleinen Bruchtheilen seiner ursprünglichen Stärke bestehen bleibt. Dem Potentialunterschiede, der dann noch zwischen mindestens einer der Elektroden und der Flüssigkeit, meistens aber wohl zwischen beiden Elektroden und der letzteren bestehen muss, wird an den Grenzflächen selbst eine elektrische Doppelschicht entsprechen, wie eine solche sich nach den allgemeinen Gesetzen der Elektricitätsvertheilung an jeder Fläche ausbilden muss, an der ein Sprung im Werthe des Potentials stattfindet. Ich habe schon früher[1]) nachgewiesen, dass die Grösse der Potentialdifferenz P durch das Moment der Doppelschicht m gegeben ist, indem:

$$P = 4\pi m.$$

1) Pogg. Ann. Bd. 89. S. 225—228. (Oben S. 489.)

Unter Moment der Doppelschicht verstehe ich die Dichtigkeit der positiven Flächenbelegung multiplicirt mit dem Abstande von der negativen Flächenbelegung. Jede elementare Elektricitätsmenge in einer solchen Doppelschicht wird abgestossen von den benachbarten gleichnamigen Mengen derselben Schicht, angezogen durch die entgegengesetzten der anderen Schicht. Da aber die Theile der eigenen Schicht näher sind, als die 951
gleich grossen der entgegengesetzten, und näher den tangentialen Richtungen in der Fläche liegen, so wird die Abstossung in Richtung der Fläche die Anziehung überwiegen und in jeder mit einer Doppelschicht belegten Fläche muss die elektrostatische Kraft eine Dehnung der Fläche hervorzubringen streben. Wenn also die elektrisirte Fläche eine capillare Contractionskraft von gewisser Grösse hat, so wird die mit einer Doppelschicht beladene Fläche eine Verminderung der capillaren Spannung zeigen müssen. Es wäre also unter diesen Umständen zu erwarten, dass die capillare Spannung der Fläche im unbeladenen Zustande ein Maximum sein müsste.

Nun haben wir es bei den polarisirten Elektrodenflächen allerdings mit einer viel complicirteren Anordnung zu thun; da die Elektricität, welche im Elektrolyten sich anhäuft, nach Faraday's Gesetz jedenfalls ponderable Jonen des Elektrolyten mit herangeführt hat. Aber die eben angestellte Betrachtung lässt sich auch noch erheblich verallgemeinern auf einem Wege, der schon von Hrn. Lippmann eingeschlagen ist, wobei nur die Voraussetzung festgehalten zu werden braucht, dass die Kräfte, unter deren Einfluss die Grenzschichten sich bilden, conservative Kräfte seien und die dabei eintretenden Aenderungen daher vollkommen reversibel. Das thatsächliche Vorhandensein der Reversibilität dieser Processe ist durch die Versuche von Hrn. Lippmann gleichzeitig grossentheils bestätigt worden.

Für unseren Zweck lässt sich die bezeichnete Verallgemeinerung am einfachsten in folgender Form ausführen. Es sei ω die Flächenausdehnung der Berührungsfläche und ε das Quantum Elektricität, was im Metall längs der Flächeneinheit angehäuft ist. Im Elektrolyten wird der Menge $+\varepsilon$ die Menge $-\varepsilon$ gegenüberliegen müssen, und durch deren Heranfliessen

werden äquivalente Quanta des Anion herangeführt und angehäuft sein. Unsere Annahme besteht also wesentlich darin, dass die Menge und Anordnung dieser ponderablen Molekule, sowie die der entsprechenden elektrischen Schichten im Metall nur abhänge von der auf jeder Flächeneinheit angesammelten Elektricitätsmenge ε. Ist diese Annahme zulässig, so ist der physikalische Zustand der Fläche vollständig definirt, wenn die Grössen ω und ε für sie gegeben sind.

Um diesen Zustand der Fläche herzustellen oder zu verändern, wird eine gewisse Arbeit W aufgewendet werden
952 müssen. Erstens wird die Fläche gegen den Einfluss ihrer capillaren Spannung gedehnt werden müssen. Nennen wir T die Kraft, mit welcher die Spannung der Fläche auf jede Längeneinheit ihrer Begrenzung wirkt, so ist bekanntlich $T.d\omega$ die Arbeit, welche bei der Dehnung der Fläche ω auf $(\omega+d\omega)$ gegen die Capillarspannung zu leisten ist.

Zweitens ist Arbeit nöthig, um neue Quanta Elektricität der Doppelschicht zuzuführen. Soll in einen Leiter, dessen Potential (elektrostatisch gemessen) p und dessen galvanische Constante k ist, ein neues Quantum Elektricität dE eingeführt werden, so ist dazu die Arbeit $(p-k)dE$ nöthig. In unserem Falle ist im Metall $\varepsilon.\omega = E$ und $-\varepsilon.\omega$ im Elektrolyten. Die gesammte Arbeit dW für gleichzeitige Zunahme von ω um $d\omega$ und von E um dE ergiebt sich also:

$$dW = T.d\omega + (p_m - p_f - k_m + k_f)d.(\omega\varepsilon)$$

oder:

$$dW = [T + \varepsilon(p_m - p_f - k_m + k_f)]d\omega + \omega.[p_m - p_f - k_m + k_f]d\varepsilon.$$

Da unter der Voraussetzung conservativer Kräfte W eine Function nur von ω und ε sein muss, so folgt, dass:

$$\frac{\partial}{\partial\varepsilon}[T + \varepsilon(p_m - p_f - k_m + k_f)] = \frac{\partial}{\partial\omega}[\omega(p_m - p_f - k_m + k_f)],$$

oder, wenn wir:

$$p_m - p_f = P$$

setzen und berücksichtigen, dass P nicht von ω und k_m und k_f weder von ε noch von ω abhängig sind:

$$\frac{\partial T}{\partial\varepsilon} + \varepsilon\cdot\frac{\partial P}{\partial\varepsilon} = 0.$$

Da T und P nur Functionen von ε sind, nicht von ω, können wir auch schreiben:

$$\frac{\partial T}{\partial P} = -\varepsilon.$$

Letztere Gleichung sagt aus, dass für einen Grenzwerth von T die Dichtigkeit $\varepsilon = 0$ sein müsse. Ausserdem zeigt diese Gleichung, dass der absolute Werth der angesammelten Elektricität ε durch Messungen von T und P in absolutem Maasse gefunden werden kann.

Die Voraussetzung, dass es conservative Kräfte sind, die das Gleichgewicht an einer polarisirten Fläche bestimmen, führt also nothwendig zu der Voraussetzung, dass in diesem 953
Zustande der maximalen Spannung der Oberfläche die letztere frei von jeder elektrischen Doppelschicht sei und dass eben dann auch kein Potentialunterschied zwischen dem Quecksilber und der Flüssigkeit bestehe. Diese Folgerung kann durch weitere Versuche geprüft werden, da man jede Ladung einer Quecksilberfläche durch schnelle Vergrösserung derselben, wie sie beim Abtropfen vorkommt, muss beseitigen können.

Faraday's elektrolytisches Gesetz, dessen strenge Giltigkeit alle späteren Versuche nur bestätigt haben, zeigt, dass wo keine Elektrolyse möglich ist, auch keine Elektricität vom Metall zum Elektrolyten oder umgekehrt übergehen kann. Einen scheinbaren Widerspruch dagegen könnte man in den bekannten älteren Versuchen über galvanische Ströme, die durch ungleichzeitiges Eintauchen zweier gleichartiger Elektroden in die gleiche Flüssigkeit erregt werden, zu finden glauben. Diese zeigen allerdings, dass sogar ohne vorausgegangene Stromwirkung an den zuerst eingetauchten Platten in den ersten Secunden oder Minuten nach dem Eintauchen Veränderungen vor sich zu gehen pflegen, welche den Potentialunterschied zwischen dem Metall und der Flüssigkeit verändern.

Das Quecksilber, als Elektrode angewendet, hat bei den hierhergehörigen Versuchen einen wichtigen Vortheil vor den festen Metallen. Seine Berührungsfläche mit der Flüssigkeit ist dehnbar und kann beliebig verkleinert oder vergrössert werden, und wenn man die oberflächlichen Theile des Quecksilbers sich in einer Reihe von Tropfen sammeln und abfallen

lässt, so können sich fortdauernd aus dem Inneren des reinen Metalles neue Theile der Oberfläche entwickeln, die vorher weder mit der Luft noch mit der Flüssigkeit in Berührung waren. In der That hat auch schon Hr. Quincke[1]), wie mir scheint mit Recht, auf die Analogie der durch schnell tropfendes Quecksilber erregten Ströme mit denen aufmerksam gemacht, welche bei festen Metallen durch ungleichzeitiges Eintauchen erregt werden.

Der Sinn dieser von selbst eintretenden Veränderung an der neugebildeten Quecksilberoberfläche ergiebt sich aus Hrn.
954 Lippmann's[2]) und Hrn. Quincke's Beobachtungen. Nach des Letzteren sehr mannigfachen Versuchen geht der positive Strom, der durch abtropfendes und sich im unteren Theile des Elektrolyten wieder sammelndes Quecksilber erzeugt wird, in den bisher untersuchten Elektrolyten immer in Richtung des tropfenden Quecksilbers, d. h. die sich unten sammelnde Quecksilbermasse, an deren Oberfläche die Schichten, die die Aenderung hervorgebracht haben, sich concentriren, hat positiveres Potential als die obere durch Abtropfen immer wieder erneute Fläche.

Eine solche Potentialdifferenz fordert eine elektrische Doppelschicht, deren positive Hälfte im Innern des unteren Quecksilbers, die negative dagegen, am Anion der Flüssigkeit haftende, in der Flüssigkeit liegt. Dadurch ist der Sinn der elektrischen Ladung gegeben, welche sich mit mässiger Geschwindigkeit an der Oberfläche des Quecksilbers bildet. Dass diese Geschwindigkeit eine mässige ist, folgt aus dem Umstande, dass langsamer Tropfenstrom schwache Potentialunterschiede hervorbringt, dass diese aber, wie Hr. Quincke gezeigt hat, bei wachsender Geschwindigkeit des Tropfenstromes sich bald einem Maximum nähern, welches durch weitere Steigerung der Geschwindigkeit nicht mehr überschritten wird. Dies Letztere wird eintreten, sobald die neuen Theile der oberen Quecksilberfläche so schnell in die Tropfen übergehen, dass sie sich nicht mehr merklich laden können, ehe sie abreissen, und

1) Pogg. Ann. Bd. 153. S. 161.
2) Ebendaselbst Bd. 149. S. 556—558.

daher die obere Fläche in vollständig unverändertem Zustande bleibt.

Nach Faraday's Gesetz würde der hierbei vor sich gehende Eintritt positiver Elektricität in das Metall nur mittels einer Elektrolyse stattfinden können, die einen Stoff beträfe, welcher noch geringere Anziehung zur positiven Elektricität hat als das Quecksilber. Zunächst wäre hier an den atmosphärischen Sauerstoff zu denken, dem man, wenn er elektrisch neutral in der Flüssigkeit aufgelöst ist, ausreichende Verwandtschaft zur negativen Elektricität zuschreiben könnte, um diese dem Quecksilber zu entziehen, und dafür positive an das Metall abzugeben. Die Langsamkeit der Ladung würde sich dadurch erklären, dass dieser gelöste Sauerstoff in geringen Mengen vorhanden ist und nur langsam durch Diffusion erneuert werden kann. Zur Prüfung dieser Hypothese würden noch Versuche anzu- 955
stellen sein, um festzustellen, ob verminderter Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit die Strömungen bei gleicher Tropfenzahl für die Secunde schwächer macht. Hrn. Quincke's Versuche[1]) zeigen, dass die Wirkung nicht aufhört, auch wenn man den Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit so weit beseitigt, als dies durch Auskochen geschehen kann. Bei den enorm grossen Mengen galvanischer Elektricität, welche jedes Milligramm Sauerstoff liefern kann, und der Kleinheit der unteren Quecksilberfläche, welche zu polarisiren ist, wird man kaum darauf rechnen können, durch irgend eine chemische Methode die Flüssigkeit genügend von Sauerstoff zu reinigen, um jede elektrolytische Wirkung des letzteren definitiv aufzuheben, wenn auch Verlangsamung ähnlicher Vorgänge z. B. an Platinflächen durch möglichste Beseitigung des gelösten Sauerstoffes sich sehr wohl erreichen lässt.

Wäre einer der in grösserer Menge vorhandenen Bestandtheile der Flüssigkeit an der Elektrolyse Schuld, so würde wohl dieser ganze Process der Ladung zweier sich berührender Flächen in unwahrnehmbaren kurzen Zeitperioden zu Stande kommen können.

Ich möchte aber die hier hingestellte Hypothese ausdrücklich

1) Pogg. Annalen Bd. 153. S. 170.

als solche anerkannt wissen. Für das Folgende genügt uns zunächst die Thatsache, dass unter den bisher eingehaltenen Bedingungen der Versuche, Quecksilber in Berührung mit elektrolytischer Flüssigkeit sich nur langsam positiv gegen die Flüssigkeit ladet.

Die Langsamkeit dieser Ladung bei beschränkter Diffusion hat sich übrigens viel auffallender in Hrn. Lippmann's Versuchen mit dem Capillarelektrometer gezeigt, insofern der feine Quecksilberfaden desselben aus jedem Grade der Ablenkung, wenn er so gut isolirt, als der Apparat es gestattet, sich selbst überlassen bleibt, allmählig sich immer wieder einer bestimmten Gleichgewichtslage nähert, die verschieden ist von der, welche frisch abgetropftes Quecksilber annimmt. In der feinen Capillarröhre des Lippmann'schen Instrumentes geschieht die Diffusion nur ausserordentlich viel langsamer als in den eben besprochenen Tropfapparaten, und braucht Stunden[1]), während die unmittelbare elektrolytische Ausgleichung mit der Säure, 956
falls eine solche möglich wäre, im Querschnitt der Röhre ohne Verzögerung von Statten gehen könnte.

Daraus schliesse ich, dass wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolirte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Elektrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Elektrolyt kein verschiedenes Potential haben können. Denn hätten sie es — wäre z. B. das Quecksilber positiv — so würde jeder fallende Tropfen eine Doppelschicht an seiner Oberfläche bilden, welche $+E$ aus dem Quecksilber wegnähme, und dessen positives Potential kleiner und kleiner machte, bis es dem der Flüssigkeit gleich wäre.

Die Entladung der Berührungsflächen wurde in Hrn. König's Versuchen dadurch erreicht, dass die Quecksilberkuppe leitend verbunden wurde mit einer Elektrode, die aus einem staubförmig herabtröpfelnden Quecksilberstrahle bestand. Eine Bestimmung der Oberflächenspannung unter diesen Verhältnissen ergab nun Werthe, welche thatsächlich mit den früher erhaltenen Maximalwerthen ziemlich genau zusammenfielen. Es ist zu bemerken, dass Versuche dieser Art nur angestellt wurden in

1) Pogg. Annalen Bd. 149. S. 551.

$\frac{1}{10}$, 1 und 5 procentiger Schwefelsäure, in Lösungen von Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Chlornatrium und verdünnter Natronlauge. Die geringen Abweichungen, welche sich zeigten, lassen sich wohl dadurch erklären, dass zu beiden Messungen sowohl verschiedene Quecksilber- als Flüssigkeitsmengen benutzt wurden, wodurch eine die Oberflächenspannung beeinflussende Verschiedenheit hinsichtlich der niemals ganz zu vermeidenden Spuren fremdartiger Beimischungen entstand. Dass die erhaltenen Werthe dem gesuchten Maximum wirklich entsprachen, ging daraus hervor, dass bei Einschaltung einer elektromotorischen Kraft, gleichviel welcher Richtung, in den die beiden Elektroden (Quecksilberkuppe und Quecksilberstrahl) verbindenden Draht immer eine Verminderung in der Oberflächenspannung eintrat. Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass die durch die Annahme strenger Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes einerseits, und der Wirkung rein conservativer Kräfte andererseits geforderte Uebereinstimmung in der That besteht.

Um endlich noch zu sehen, wie schnell eine solche von Elektricität freie Oberfläche sich wieder elektrisch lade, wurden in $\frac{1}{10}$ procentiger Schwefelsäure noch folgende Versuche angestellt. Die Entladung bewirkte man entweder dadurch, dass man die Quecksilberkuppe mit der tröpfelnden Elektrode verband 957
oder die durch die Potentialdifferenz $+0{,}09$ D bezeichnete Stromverzweigung herstellte, den Zustand einige Zeit bestehen liess und dann die Zuleitung zur Quecksilberkuppe unterbrach. Es trat innerhalb weniger Minuten eine Verminderung der Oberflächenspannung ein, welche dann noch mehrere Stunden, allerdings in viel langsamerer Weise, fortwährte und schliesslich bei einem Werthe von 35 bis 36 mg/mm stehen blieb.

Die Construction des bei diesen Versuchen benutzten Apparates war derart, dass nach einem Fortstossen des oberen Theiles des Tropfens sofort neues Quecksilber von unten her empordrang und den Tropfen zur früheren Gestalt ergänzte. Man konnte, nachdem der durch das Fortschleudern in heftige Bewegung gekommene Tropfen wieder seine Gleichgewichtslage angenommen, noch eine geringe Abnahme seiner Oberflächenspannung beobachten. Ob die letztere im ersten Augenblicke nach der Bildung des neuen Tropfens dem früher erhaltenen

Maximalwerthe gleich war, wie theoretisch zu vermuthen, liess sich leider wegen der erwähnten unvermeidlichen Schwankungen der ganzen Quecksilbermasse nicht feststellen.

Ueber die hypothetische Ursache der Veränderung, welche an einer neugebildeten Quecksilberoberfläche vor sich geht, zeigen diese Versuche wenigstens so viel, dass sie in einer durch den elektrolytischen Strom zu beseitigenden, also auch durch den entgegengesetzten Strom hervorzurufenden Veränderung besteht, da sie durch fortdauernde galvanische Ausgleichung der Fläche gegen eine sich fortdauernd erneuernde Tropffläche ferngehalten werden kann. Wäre nach der oben vorgebrachten Hypothese Sauerstoff das in der negativen Grenzschicht des Elektrolyten gesammelte Anion, so wäre dieser Bedingung offenbar Genüge geleistet. Quecksilber, dessen Oberfläche seit längerer Zeit mit einem lufthaltigen Elektrolyten in Berührung ist, wird also im allgemeinen positiv geladen sein und bedarf der Wasserstoffzuführung durch einen kathodischen Strom, um in seiner Capillarspannung zuzunehmen. Das ist der von Hrn. Lippmann vorzugsweise beobachtete gewöhnliche Fall. Dehnung der Fläche verdünnt die vorhandene elektrische Doppelschicht derselben und vermindert damit den Potentialunterschied zwischen Quecksilber und Elektrolyten. Dadurch wird die vorhandene elektromotorische Kraft der
300 Zelle in dem Sinne geändert, dass ein anodischer Strom begünstigt wird. Jenseits des Maximums aber muss sich alles dies umgekehrt verhalten.

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

Gleichzeitig erscheint:

GESAMMELTE

ABHANDLUNGEN

von

G. Kirchhoff.

gr. 8°. 641 Seiten mit Portrait und 2 lith. Tafeln. Preis 15 Mark.

Inhaltsübersicht.

Ueber den Durchgang eines elektrischen Stromes durch eine Ebene, insbesondere durch eine kreisförmige. — Nachtrag zu dem vorigen Aufsatze. — Ueber die Auflösung der Gleichungen, auf welche man bei der Untersuchung der linearen Vertheilung galvanischer Ströme geführt wird. — Ueber die Anwendbarkeit der Formeln für die Intensitäten der galvanischen Ströme in einem Systeme linearer Leiter auf Systeme, die zum Theil aus nicht linearen Leitern bestehen. — Ueber eine Ableitung der Ohm'schen Gesetze, welche sich an die Theorie der Elektrostatik anschliesst. — Ueber die stationären elektrischen Strömungen in einer gekrümmten leitenden Fläche. — Ueber die Messung elektrischer Leitungsfähigkeiten. — Ueber die Vertheilung der Elektricität auf zwei leitenden Kugeln. — Zur Theorie des Condensators. — Bestimmung der Constanten, von welcher die Intensität inducirter elektrischer Ströme abhängt. — Ueber die Bewegung der Elektricität in Drähten. — Ueber die Bewegung der Elektricität in Leitern. — Zur Theorie der Entladung einer Leydener Flasche. — Zur Theorie der Bewegung der Elektricität in unterseeischen oder unterirdischen Telegraphendrähten. — Ueber den inducirten Magnetismus eines unbegrenzten Cylinders von weichem Eisen. — Zur Theorie des in einem Eisenkörper inducirten Magnetismus. — Ueber das Gleichgewicht und die Bewegung einer elastischen Scheibe. — Ueber die Schwingungen einer kreisförmigen elastischen Scheibe. — Ueber das Gleichgewicht und die Bewegung eines unendlich dünnen elastischen Stabes. — Ueber das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation bei Stäben von federhartem Stahl. — Ueber die Transversalschwingungen eines Stabes von veränderlichem Querschnitt. — Ueber die Reflexion und Brechung des Lichts an der Grenze krystallinischer Mittel. — Ueber die Bewegung eines Rotationskörpers in einer Flüssigkeit. — Ueber die Kräfte, welche zwei unendlich dünne, starre Ringe in einer Flüssigkeit scheinbar auf einander ausüben können. — Zur Theorie freier Flüssigkeitsstrahlen.

— Ueber stehende Schwingungen einer schweren Flüssigkeit. — Versuche über stehende Schwingungen des Wassers. — Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben. — Bemerkung über die Spannung des Wasserdampfes bei Temperaturen, die dem Eispunkte nahe sind. — Ueber die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure. — Ueber die Leitungsfähigkeit des Eisens für die Wärme. — Ueber den Einfluss der Wärmeleitung in einem Gase auf die Schallbewegung. — Ueber den Winkel der optischen Axen des Aragonits für die verschiedenen Fraunhofer'schen Linien. — Ueber die Fraunhofer'schen Linien. — Ueber den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption vonLicht und Wärme. — Ueber das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht. — Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. — Zur Geschichte der Spectral-Analyse und der Analyse der Sonnenatmosphäre.

W. Rowan Hamilton

Elemente der Quaternionen.

Deutsch von

Paul Glan,

Docent für Physik an der Universität Berlin.

Ersten Bandes I. Theil.

Seite 1—132. gr. 8°. Mit Figuren. 1881. *M* 4.—

Ersten Bandes II. Theil.

Seite 133—411. 1882. *M* 8.—

H.'s „Elements of Quaternions" ist bekanntlich das grundlegende Werk über die Rechnung mit Quaternionen und wird als solches mit zunehmender Ausbreitung dieser Rechnungsart immer mehr geschätzt werden. — Exemplare des engl. Originals sind nicht mehr zugänglich und die günstige Aufnahme, welche diese deutsche Ausgabe sofort gefunden, beweist, dass eine gute Uebersetzung ein wirkliches Bedürfniss war. Die deutsche Ausgabe wird in 2 Bände eingetheilt sein, von welchen der erste in 3 Theilen ausgegeben wird.

Alfr. Donadt

Das mathematische Raumproblem

und

die geometrischen Axiome.

8°. 68 Seiten. 1881. *M* 1.60.

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

H. Noth

Oberlehrer am Gymnasium zu Freiberg in Sachsen

Die Arithmetik der Lage

Ein neues Hilfsmittel zur analytischen Behandlung der Raumlehre.

Mit Berücksichtigung

ebener geometrischer Gebilde erster und zweiter Ordnung.

gr. 8°. 90 Seiten. Mit Figuren. 1881. *M* 2.40.

Durch die „Arithmetik der Lage" wird eine Idee vollständig realisirt, die zuerst von Leibniz (im Jahre 1679) ausgesprochen und in neuester Zeit von dem genialen Mathematiker H. Grassmann weiter verfolgt wurde, die Idee einer Arithmetik, durch welche die Lage der Raumelemente direkt ausgedrückt wird, ohne dass hierzu Grössenverhältnisse benutzt werden. Mit Hilfe von Berechnungen, deren Gesetze mit denen der gewöhnlichen Arithmetik (der Addition, Subtraction, Multiplication und Division) übereinstimmen, wird hier z. B. die Lage von Punkten und unbegrenzten geraden Linien berechnet. Hierbei stellen sich (unter anderen) besonders merkwürdige und einfache Beziehungen zwischen den Punkten von Curven und ihren Tangenten heraus. So ist z. B. der Durchschnittspunkt von je zwei Tangenten eines Kegelschnittes die mittlere Proportionale zwischen den beiden Berührungspunkten etc. Besonders beachtenswerth erscheint ferner der Umstand, dass durch die „Arithmetik der Lage" die Zahlentheorie mit der Raumlehre von einer völlig neuen Seite aus in Fühlung gebracht wird.

Van der Waals

Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes.

Uebersetzt und mit Zusätzen versehen

von

F. Roth.

176 Seiten. 8°. Mit 2 Tafeln. 1881. Preis *M* 4.—

Die unter Mitwirkung des Verfassers bearbeitete Uebersetzung enthält auch die seit dem Erscheinen der Originalausgabe (Leiden 1873) vom Autor durch die königl. niederl. Akad. d. W. veröffentlichten weiteren Arbeiten (1880), durch welche seine Theorie zu einem gewissen Abschluss geführt wird, ausserdem sind die einschlägigen Arbeiten anderer Autoren berücksichtigt.

Unter der Presse:

Thermochemische Untersuchungen

von Prof. **Julius Thomsen,** an der Univ. Kopenhagen.

贈書

Clausius, R., Die Potentialfunction und das Potential. Ein Beitrag zur mathematischen Physik. 3. Auflage. 178 Seiten gr. 8°. ℳ 4.—

du Bois-Reymond, P., Beiträge zur Interpretation der partiellen Differentialgleichungen mit drei Variabeln. I. Heft Theorie der Charakteristiken. 255 Seiten. gr. 8°. 1864. ℳ 5.20.

Hüfner, G., Quantitat. Spectralanalyse und ein neues Spectrophotometer. 26 Seiten. 8°. Mit 1 Tafel. 1878. ℳ 1.—
Sep.-Abdr. a. d. Journal f. prakt. Chemie.

Lohrmann's Mondkarte. 25 Blatt in Kupferstich, nebst 2 Erläuterungstafeln u. Portrait Lohrmann's. Mit selenograph. Ortsbestimmungen (49,4 Seiten) nach F. W. u. M. Opelt, herausg. v. Jul. Schmidt (Athen). gr. 4°. 1878. In Mappe. ℳ 50.—

Magnus, G., Hydraulische Untersuchungen (I.) 59 Seiten. 8°. Mit 2 Tafeln. 1855. ℳ 1.20.

—— —— (II.) 32 Seiten. 8°. Mit 2 Tafeln. 1859. ℳ —90.
Aus den Annalen d. Physik separat abgedruckt.

Melde, Fr., Die Lehre von den Schwingungscurven nach fremden und eigenen Untersuchungen. 228 Seiten gr. 8° mit Atlas von 11 lith. Tafeln in gr. 4°. 1864. ℳ 8.—

Opelt, F. W., Allgemeine Theorie der Musik, auf den Rhythmus der Klangwellenpulse gegründet. gr. 4°. 80 Seiten. Mit 3 Tafeln. 1852. ℳ 4.—

Opelt, M., Der Mond. Populäre Darstellung der Verhältnisse u. Erscheinungen, welche von diesem Körper bekannt sind. 46 Seiten Text in 8°. Nebst einer Vollansicht des Mondes in optischer Lichtwirkung und in fortschreitender Phase dargestellt nebst Erläuterungsblatt. 2 Blatt gr. Fol. 1879. ℳ 6.—

Poggendorff, J. C., Geschichte der Physik. Vorlesungen gehalten an der Universität zu Berlin. 8°. 937 Seiten mit Fig. 1879. ℳ 16.80.

Rühlmann, R., Die barometrischen Höhenmessungen u. ihre Bedeutung für die Physik der Atmosphäre. 133 Seiten. 8°. Mit 6 Tafeln. 1870. ℳ 4.—

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

Annalen
der
PHYSIK UND CHEMIE.

Neue Folge,

unter Mitwirkung der physikal. Gesellschaft zu Berlin, insbesondere des Herrn Prof. Helmholtz, herausgegeben von

Prof. **G. Wiedemann.**

Jährlich 3 Bände in 12 Heften 8°. Mit Tafeln.
Preis ℳ 31.—

Bis Ende 1881 sind erschienen
unter Redaction von *Gilbert*, (1799—1824) Band 1—76.
" " " *Poggendorff* (1825—76) Band 77—236 (oder der Poggendorff'schen Folge Band 1—160).
Ferner 8 Ergänzungsbände und der zur Feier des 50jähr. Redactions-Jubiläums Poggendorff's erschienene Jubelband.
" " " *Wiedemann* (seit 1877) Band 237—250 oder Neue Folge Band 1—14.

Im Ganzen 83 Jahrgänge in 250 Bänden, 9 Extrabänden und 5 Reg.
Obschon eine grosse Anzahl Bände vergriffen ist, stehen fast immer complete Exemplare aller 3 oder der einzelnen Reihen bei der Verlagshandlung zum Verkauf.
Zur Completirung ihrer Vorräthe sucht dieselbe stets einzelne Bände sowie Reihen anzukaufen und bittet im gegebenen Fall um Offerten.

Beiblätter
zu den
Annalen der Physik und Chemie

begründet von J. C. Poggendorff

herausgegeben unter Mitwirkung befreundeter Physiker
von
G. und E. Wiedemann.

Jährlich ein Band in 8° von 12 Heften. Preis ℳ 16.—

Die Beiblätter erscheinen seit 1877 und haben den Zweck
eine möglichst vollständige und rasche Uebersicht der Arbeiten auf dem gesammten Gebiet der Physik zu geben.
Sie enthalten dementsprechend sorgfältig ausgearbeitete Referate über die laufende periodische Literatur (wozu von der Redaction mehr als

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

100 wissenschaftliche Zeitschriften des In- und Auslandes benutzt werden), über die Publikationen gelehrter Gesellschaften, Dissertationen, Programme u. s. w. soweit sie in das physikal. Gebiet einschlagen und von wissenschaftlichem Interesse sind; ferner eine Uebersicht über die gesammte Literatur inclusive der erschienenen Bücher. Soweit irgend thunlich, versendet die Redaction die Correcturabzüge der Referate an die betreffenden Herren Autoren zur Durchsicht, welche dieselben mit nicht dankbar genug anzuerkennender Bereitwilligkeit zu prüfen und event. zu ergänzen pflegen, so dass auf diese Weise den in den Beiblättern erscheinenden Berichten eine weit grössere Correctheit gesichert ist, als auf anderem Wege zu erreichen wäre.

Mittheilungen der Herren Autoren physikalischer Werke, in denen neue Untersuchungen enthalten oder neue Apparate beschrieben sind, werden von der Redaction mit Dank entgegengenommen und zur raschen Berichterstattung benutzt, zu gleichem Zweck wird um Zusendung von Separatabzügen, Programmen, Dissertationen u. s. w. ergebenst gebeten.

Der Inhalt der „Annalen der Physik und Chemie“ wird in den „Beiblättern“ nicht berücksichtigt, da letztere eine Ergänzung der „Annalen“ bilden aber in selbständigem Abonnement erscheinen.

Journal
für
Praktische Chemie.
Neue Folge,
herausgegeben von
H. Kolbe und (seit 1879) **E. v. Meyer.**

Jährlich 2 Bände in 22 Heften. 8°. *M* 22. —

Bis Ende 1881 ist erschienen:

Journal f. techn. u. öconom. Chemie, herausgegeben von *Erdmann,* 1828—33. 18 Bde. 8°.

—— **f. prakt. Chemie,** herausgegeben von *Erdmann, Schweigger-Seidel, Marchand* und *Werther,* 1834—69. Bd. 1—108.

—— —— Neue Folge, herausgegeben von *H. Kolbe* (und *E. v. Meyer*), 1870—81. Band 1—24.

Im Ganzen 150 Bände nebst 5 Registern.

Complete Reihen sind fast immer bei der Verlagshandlung zu haben; dieselbe sucht zur Ergänzung ihrer Vorräthe einzelne Jahrgänge oder auch längere Reihen zurückzukaufen und bittet im gegebenen Fall um Offerten.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Fig. 2.

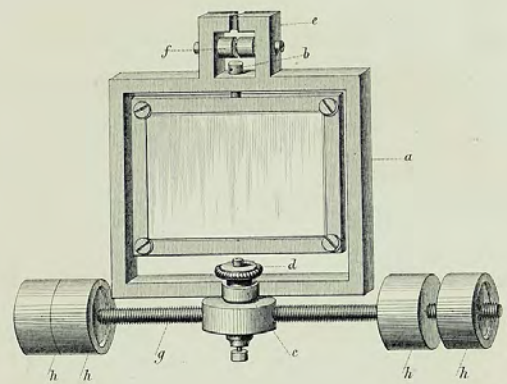
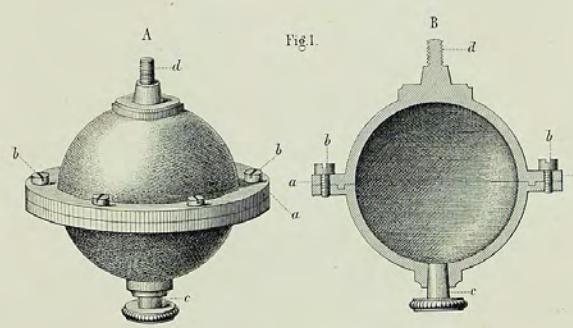
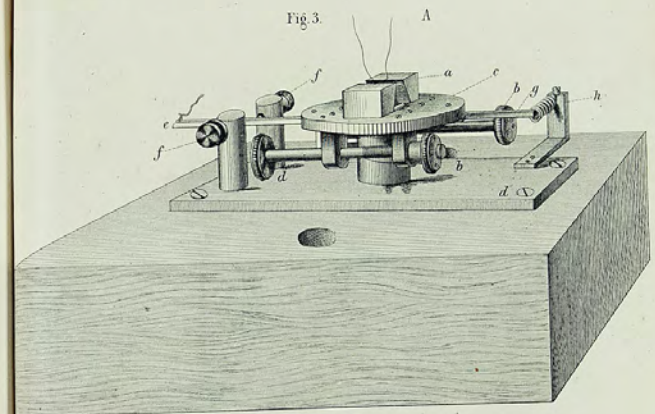


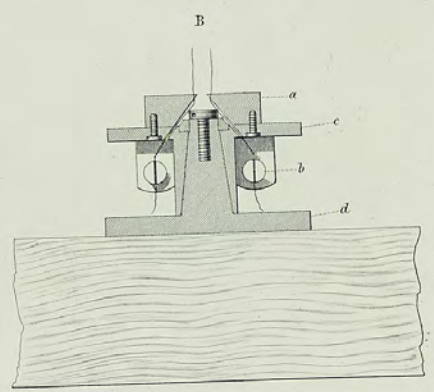
Fig. 1.



Lith. Anst. v. C. Ernst, Leipzig.

Fig. 3.





Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig

Fig 1.

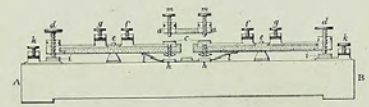
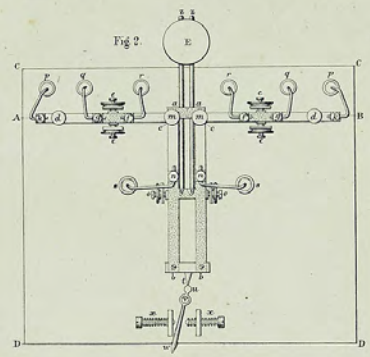


Fig 2.



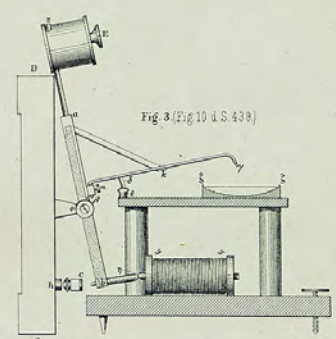


Fig. 3 (Fig 10 d. S. 439)

Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig

