und das specifische Leitungsvermögen:

$$\kappa = \frac{1,06 \, il}{q \cdot E}.$$

Die zu dieser Berechnung benutzten Maximalwerthe aus den Tabellen für Glimmer ergaben resp. $\kappa = 1 \cdot 10^{-15}$; $\kappa = 0,9 \cdot 10^{-15}$; $\kappa = 12 \cdot 10^{-15}$.

Für Glas fand sich als höchstes specifisches Leitungsvermögen: $\kappa = 196 \cdot 10^{-15}$.

Hiernach wäre das letztere (abgesehen von den verschiedenen Dicken der benutzten Platten) mindestens 17 mal so gross, als das des Glimmers.

Hier mögen die Ergebnisse der Versuche, die, wie schon oben gesagt, und wie sich aus der Arbeit selbst ergibt, keineswegs erschöpfend behandelt sind, noch einmal ihren Platz finden.

1. *Parallel den Spaltungsflächen geschnittener Glimmer theilt mit dem Glase die Eigenschaft, bei ansteigender Temperatur für den electrischen Strom mehr und mehr leitend zu werden. Nach Erreichung eines Maximalwerthes nimmt seine Leitungsfähigkeit ab und wird bei einer gewissen hohen Temperatur verschwindend klein.*

2. *Vergleichung von Glimmer und Glas zeigt, dass ersterer stets, auch bei hoher Temperatur, der bessere Isolator von beiden ist.*

Magdeburg, im December 1888.

V. *Ueber die electromotorischen Kräfte dünner Schichten von Superoxydhydraten; von K. Schreber.*

(Inauguraldissertation, für die Annalen bearbeitet vom Verfasser.)

(Hierzu Taf. VIII Fig. 5.)

I.

Von grossem Interesse für die Molecularphysik ist die Bestimmung der Grenzdicke einer dünnen Schicht, d. h. die kleinste Dicke derselben, bei welcher sie sich noch in ihren

Wirkungen ebenso verhält, wie eine Schicht von beliebig grösserer Dicke. Je nach der Wirkung, welche man zur Messung heranzieht, scheinen diese Grenzdicken sehr verschiedenen auszufallen.

Für Capillarercheinungen liegt die Grenzdicke nach Plateau, Quincke, ferner nach Reinold und Rüter ungefähr bei $50\ \mu\mu$ (Milliontelmillimeter).

Für electromotorische Wirkungen wurde dieselbe von Oberbeck zu 1 bis $3\ \mu\mu$ bestimmt.

Für optische Wirkungen (Phasenänderungen des Lichtes an dünnen Silberschichten) fand Wiener¹⁾ ungefähr $4\ \mu\mu$. Ausführlichere Angaben über die Literatur dieses Gegenstandes sind in Abschnitt I meiner Dissertation enthalten.

II.

Im Anschluss an die Arbeit von Oberbeck²⁾: „Ueber die electromotorischen Kräfte dünner Schichten und ihre Beziehungen zur Molecularphysik“, stellte ich mir die Aufgabe, die electromotorischen Kräfte dünner Schichten der electrolytisch leicht zu erhaltenden Superoxyde von Mangan, Blei und Wismuth zu untersuchen, um vielleicht eine Abhängigkeit des Bereichs der Molecularkräfte von der Art der Zusammensetzung aus mehr oder weniger vielen Atomen zu constatiren. Diese Verbindungen haben vor den Metallen gleichzeitig den Vorzug der leichteren Behandlung, da sie, ohne verändert werden zu können, mit Luft in Berührung kommen dürfen, und lassen auch aus ihren Farben leicht erkennen, ob die Belegung hinreichend gleichmässig vertheilt ist auf dem Platin oder nicht. Ferner war nicht zu befürchten, dass sie sich, wie die Metalle bei der Untersuchung Oberbeck's, während der zur Bestimmung der electromotorischen Kraft nöthigen Zeit freiwillig in der trotz aller Vorsicht dennoch niemals absolut neutral zu erhaltenden Salzlösung auflösten.

Meine Versuchsanordnung war die folgende: Es wurden in ein Gefäss, welches die zur Electrolyse bestimmte Flüssigkeit enthielt, als Anode eine mit aller Vorsicht gereinigte

1) Wiener, Wied. Ann. **31**. p. 669. 1887.

2) Oberbeck, Wied. Ann. **31**. p. 337. 1887.

Platinplatte und als Kathode auf beiden Seiten derselben je ein Metallstreifen eingehängt, welcher, um eine möglichst gleichmässig dicke Superoxydhydratschicht auf der Platinplatte zu erzielen, etwa $\frac{1}{3}$ der Breite derselben besass und auch etwas weniger tief in die Flüssigkeiten eintauchte. Durch ein gleichzeitig in den Strom eingeschaltetes Ampèremeter von Edelmann und einen Stöpselrheostaten von Siemens war es leicht möglich, die Intensität des Stromes constant auf derselben Höhe zu erhalten.

Die electromotorische Kraft der so erhaltenen Superoxydhydratschicht gegen möglichst gereinigte Platinplatten bestimmte ich mit Hilfe der Compensationsmethode. Die bekannte electromotorische Kraft lieferten zwei Daniell'sche Elemente, neben denen sich stets ein Widerstand von 3000 S.-E. befand. Den zu verändernden Zweigwiderstand bildete ein Stöpselrheostat von Siemens. Da das Galvanometer, welches sich neben dem zu untersuchenden Element in demselben Stromkreis befand, einen sehr grossen Widerstand, ungefähr 6000 S.-E., hatte, so war das Entstehen stärkerer Ströme überhaupt ausgeschlossen, und die Compensation gelang daher immer sofort und sicher.

Bezeichnet man den Zweigwiderstand mit w , so ist bekanntlich nach dieser Methode, wenn man gegen die 3000 S.-E. sowohl den Widerstand der beiden Elemente als auch den der ziemlich dicken, kurzen, kupfernen Zuleitungsdrähte vernachlässigt:

$$E = \frac{w}{3000 + w} \cdot 2D.$$

Die einzelnen Versuche verliefen durchweg folgendermassen. Es wurden die Platinplatten in Salzsäure chemisch gereinigt, mit destillirtem Wasser abgespült, zwischen Fliesspapier getrocknet und endlich in einem Gebläse tüchtig ausgeglüht.

Regelmässig überzeugte ich mich von der Homogenität der Oberfläche, die häufig durch das Trocknen zwischen Fliesspapier oder auch, sobald dieses nicht genügend geschehen war, durch das Ausglühen gestört wurde, durch Beobachten der Hauchbilder und setzte dieses Reinigungsverfahren fort so lange, bis ich auf der ganzen Oberfläche einen gleichmässigen

Hauchbeschlag erzielte. Waren die Platten drei- bis viermal benutzt worden, so untersuchte ich auf electrischem Wege, ob ihre Oberflächen vollständig rein seien, indem ich ihre electromotorische Kraft ebenso bestimmte, als ob sie mit einem Niederschlag bedeckt gewesen wären. Da Compensation meist schon ohne Einschalten von Zweigwiderständen eintrat, so hielt ich diese Methode der Reinigung für meine Untersuchungen für vollständig ausreichend.

Eine so gereinigte Platinplatte wurde in das zur Electrolyse bestimmte Gefäss gehängt und dem Strome, der meistens auf ein Milliampère gehalten wurde, die beabsichtigte Zeit, die zwischen 1 und 90 Minuten schwankte, ausgesetzt. Um einen solchen Strom diese Zeit hindurch zu erhalten, genügten gewöhnlich zwei Daniell'sche Elemente; es konnte dann noch immer ein Widerstand bis zu 1000 S.-E. eingeschaltet werden, der verändert wurde, wenn die Elemente nicht constant blieben, oder die Polarisation der electrolytischen Zelle grösser oder kleiner wurde.

War die Electrolyse die gewünschte Zeit vor sich gegangen, so wurde der Strom unterbrochen, der Niederschlag vorsichtig mit destillirtem Wasser abgespült und bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium getrocknet. Die so vorbereitete Superoxydhydratschicht wurde dann zur Bestimmung ihrer electromotorischen Kraft in ein Gefäss gebracht voll destillirten Wassers, das durch einen geringen Zusatz der zur Electrolyse benutzten Lösung leitend gemacht worden war und für die ganze Versuchsreihe des betreffenden Superoxydes aufbewahrt blieb. Die zur Compensation nöthigen Zweigwiderstände wurden von fünf zu fünf Minuten notirt, bis die electromotorische Kraft der einzelnen Platte einen constanten Werth erhalten hatte, was nach ein bis zwei Stunden eintrat. Ein Beispiel für den Verlauf während dieser Zeit möge die folgende Reihe geben:

Tabelle 1.

<i>t</i>	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
<i>w</i>	494	441	413	386	383	373	370	356	355	353	350
<i>t</i>	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105
<i>w</i>	347	344	340	339	340	337	332	327	321	318	314
<i>t</i>	110	115	120								
<i>w</i>	314	314	314								

III.

Wie schon oben erwähnt, benutzte ich zu meinen Untersuchungen die Superoxydhydrate von Mangan, Blei und Wismuth. Die beiden letzteren erhielt ich aus weinsauren Alkalidoppelsalzen, das erstere aus dem schwefelsauren Salz. Das weinsaure Wismuthoxydnatron stellte ich genau auf dem von Wernicke¹⁾ vorgeschlagenen Wege her; das weinsaure Bleioxydkali dagegen auf einem etwas abweichenden, indem ich aus dem essigsauren Salz das Blei durch Weinsäure ausfällte und dann den Niederschlag in Kalilauge vorsichtig auflöste, um einen Ueberschuss derselben zu vermeiden.

Aus mehreren von mir angestellten Versuchen über das Gewicht des erhaltenen Niederschlages war es mir nicht möglich, die von Wernicke gegebene Formel über den Wassergehalt der Superoxyde zu bestätigen. Da die zur Aufnahme der Superoxydhydrate bestimmten Platinplatten durchschnittlich eine in die Flüssigkeit tauchende Fläche von 2.70.35 qmm hatten, so darf man annehmen, dass bei der dadurch hervorgerufenen geringen Stromdichte aller ausgeschiedene Sauerstoff zur Bildung des Superoxydes verwendet wird. Man erhält dann nach den von Kohlrausch²⁾ gegebenen Zahlen folgende Rechnung:

Es scheidet ab:

$$1 \text{ Ampère in } 1'' \quad 1,118 \text{ mg Ag.} \quad \text{also:}$$

$$1 \text{ Milliampère in } 1': \frac{1,118 \cdot 60 \cdot 8}{1000 \cdot 107,7} = 0,004 \, 983 \text{ mg O}$$

und diese bilden:

$$0,004 \, 983 \cdot \frac{122,4}{16} = 0,0481 \text{ mg Mn(OH)}_4$$

oder:

$$0,004 \, 983 \cdot \frac{104,4}{16} = 0,0326 \text{ mg MnO}_2, \text{H}_2\text{O.}$$

Ebenso würden die ausgeschiedenen 0,004 983 mg Sauerstoff ergeben:

$$0,0854 \text{ mg Pb(OH)}_4 \quad \text{oder} \quad 0,0798 \text{ mg PbO}_2, \text{H}_2\text{O}$$

$$0,0866 \text{ mg Bi(OH)}_4 \quad \text{,,} \quad 0,0811 \text{ mg BiO}_2, \text{H}_2\text{O.}$$

1) Wernicke, Pogg. Ann. **141**. 109—123. 1870.

2) Kohlrausch, Leitf. d. prakt. Physik. 1884. p. 346.

Nun zeigten aber die von mir gewogenen Niederschläge folgendes Gewicht.

Tabelle 2.

a) Mangansuperoxydhydrat.

gefunden	ber. nach $\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}$	Differenz	ber. nach $\text{Mn}(\text{OH})_4$	Differenz
14,5	12,74	+2,76	13,72	+0,78
13,3	10,76	+2,54	12,58	+0,72
13,0	11,74	+1,26	13,72	-0,72
12,3	10,76	+1,54	12,58	-0,28
7,7	5,87	+1,83	6,86	+0,84
7,6	5,87	+1,73	6,86	+0,74
7,1	5,87	+1,23	6,86	+0,24
6,9	5,87	+1,03	6,86	+0,04
6,1	4,30	+1,80	5,03	+1,07
6,0	4,30	+1,70	5,03	+0,97

b) Bleisuperoxydhydrat.

gefunden	ber. nach $\text{PbO}_2, \text{H}_2\text{O}$	Differenz	ber. nach $\text{Pb}(\text{OH})_2$	Differenz
31,4	28,73	+2,67	30,74	+0,66
21,1	19,16	+1,94	20,49	+0,61
20,7	19,16	+1,54	20,49	+0,21
20,3	19,16	+1,14	20,49	-0,19
20,0	19,16	+0,84	20,49	-0,49

Hiernach schliessen sich die Formeln $\text{MO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ den Versuchen besser an, als diejenigen mit $1\text{H}_2\text{O}$ und wurden daher erstere zu den späteren Berechnungen benutzt.

Die Gewichte des electrolytisch ausgeschiedenen Wismuth-superoxyds waren dagegen stets viel kleiner (etwa ein Zehntel) als die berechneten Werthe. Dieses Metall konnte daher für die beabsichtigten Versuche nicht benutzt werden.

IV.

Ich gehe nun dazu über, die Resultate meiner Untersuchungen zusammenzustellen.

Es bedeutet in den folgenden Tabellen:

M die auf der Flächeneinheit niedergeschlagene Menge, berechnet nach der Formel:

$$M = \frac{q \cdot i \cdot t}{2 \cdot a \cdot b} \text{ mg,}$$

wo q die oben schon angegebene in 1 Minute durch 1 Milliampère erhaltene Menge der einzelnen Verbindung ist;

i die Intensität des benutzten Stromes in Milliampère;

t die Dauer der Electrolyse in Minuten;

$2.a.b$ die eingetauchte Oberfläche der zur Electrolyse benutzten Platte in qmm.

d die Dicke der erhaltenen Schicht unter der Voraussetzung, dass das spec. Gew. (s) nach Wernicke für die betreffende Dicke richtig bleibe:

$$d = \frac{M \cdot 10^6}{s} \mu \mu.$$

E die electromotorische Kraft in Tausendstel Daniell.

a) $\text{Mn}(\text{OH})_4$.

Die Kathodenstreifen bestanden bei der Electrolyse des Mangansalzes aus Messing, auf dem sich das Mangan in glänzend schwarzer, ziemlich gleichmässig vertheilter Schicht niederschlug. Wie gewöhnlich bei der Electrolyse von Manganverbindungen beobachtet wird, so schied sich auch hier bei längerer Dauer derselben Wasserstoffgas ab, das eine so starke electromotorische Gegenkraft hervorrief; dass die von mir benutzten zwei Elemente zu schwach waren und ich sie bei den dicksten Schichten bis auf vier vermehren musste.

Tabelle 3.

$M \cdot 10^6$	d	E	$M \cdot 10^6$	d	E	$M \cdot 10^6$	d	E
1,9	0,74	33	103	42,21	220	495	191,97	193
3,8	1,49	42	112	47,35	314	504	195,42	190
5,0	1,93	46	124	48,09	314	529	205,20	187
5,5	2,15	48	166	64,16	292	588	227,99	179
6,2	2,38	182	214	82,74	273	681	263,82	174
8,7	3,36	189	259	100,50	263	691	268,01	176
9,6	3,71	190	340	131,91	235	793	283,51	173
16,7	6,94	206	351	136,16	233	945	366,42	174
35,5	13,68	214	391	151,37	210	1067	413,62	174
53,6	20,76	219	420	162,35	201	1090	422,33	174
73,3	28,41	214	432	167,51	199	1146	444,30	174
97,5	37,80	222						

Diese Zahlen finden sich auf Fig. 4 in Curve I dargestellt, als Ordinate dient die electromotorische Kraft in Tausendstel Daniell, als Abscisse die Dicke der Schicht in $\mu\mu$.

Aus dem Verlauf der Curve ergibt sich, dass die electromotorische Kraft des Elementes:

ist, wenn die Dicke der Superoxydhydratschicht eine gewisse Grenze überschreitet. Nehmen wir an, dass das spec. Gew. der von uns betrachteten dünnen Schichten dasselbe ist, wie das von Wernicke gefundene, nämlich 2,58, so ist die Dicke, oberhalb deren die electromotorische Kraft jenen constanten Werth hat, ungefähr gleich $250 \mu\mu$. Lässt man die Schichten dünner werden, so zeigt sich das überraschende Resultat, dass die electromotorische Kraft grösser wird, bis sie bei einer Dicke von $47 \mu\mu$, wenn wir annehmen, dass die Belegung noch immer dieselbe chemische Zusammensetzung und dieselbe Dichte hat, ihren grössten Werth 0,314 Dan. erreicht. Von diesem fällt sie plötzlich auf 0,22 Dan. und bleibt auf einem diesem benachbarten Wege constant bis, noch immer unter derselben Voraussetzung, zu einer Dicke von $2,3 \mu\mu$. Hier fällt sie von neuem plötzlich bis auf einen Werth in der Nähe von 0,04, auf dem sie blieb, soweit ich meine Untersuchung ausdehnte.

b) $\text{Pb}(\text{OH})_4$.

Als Kathodenstreifen wurden bei der Electrolyse des Bleisalzes Bleistücke, welche in die passende Form gehämmert waren, benutzt. Das Blei schied sich auf ihnen in kleinen krystallinen Schüppchen ab, ohne jegliche Wasserstoffpolarisation, sodass nie mehr als zwei Daniell'sche Elemente nöthig wurden. Besondere Aufmerksamkeit verlangte in diesem Falle die Reinigung, da das Platin nicht früher ausgeglüht werden darf, ehe sich nicht das sofort entstehende Chlorblei im Ueberschuss der Säure vollständig aufgelöst hat. Es würde sich sonst leicht eine Legirung von Platin und Blei gebildet haben und somit das Platinblech unbrauchbar geworden sein.

Tabelle 4.

$M \cdot 10^6$	d	E	$M \cdot 10^6$	d	E	$M \cdot 10^6$	d	E
13,7	1,51	0	174,2	19,25	164	642,2	71,00	262
15,4	1,71	6,6	187,8	20,75	162	697,7	77,14	262
23,1	2,55	64	292,9	32,37	165	1046,2	115,66	263
30,7	3,32	98	332,3	36,72	198	1089,7	120,48	260
36,8	4,04	110	365,5	40,39	215	1293,9	143,05	265
43,6	4,82	162	382,6	42,29	221	1574,8	171,10	266
117,9	13,03	165	485,3	53,65	234	1783,1	179,14	266
122,1	13,49	156	590,1	65,24	243	2121,3	234,50	266

Diese Zahlen sind in Kurve II mit denselben Koordinaten dargestellt.

Es hat sich also ergeben:

$$\text{Pt} \mid \text{H}_2\text{O} \mid \text{Pb}(\text{OH})_4 = 0,26\text{D}.$$

Der Grenzwert der Dicke, oberhalb dessen jede Schicht ebenso wirkt, wie eine beliebig dicke Platte, liegt, unter der Voraussetzung, dass das spez. Gewicht 9,045 ist, ungefähr bei 71μ . Wird die Schicht dünner, so nimmt die electromotorische Kraft, statt wie beim Mangansuperoxydhydrat zu, hier sehr allmählich ab, bis sie bei einer Dicke von 40μ , wieder unter denselben Voraussetzungen, die schon beim Mangan gemacht wurden, den Werth 0,22D erreicht hat. Von hier fällt sie viel schneller bis auf 0,17D bei 33μ , auf welchem Werth sie sich längere Zeit constant hält. Bei einer Dicke der Schicht von $4,8\mu$ fällt sie zum zweiten mal ganz plötzlich, und zwar gleich bis auf 0, welchen Werth sie schon bei $1,5\mu$ erreicht.

Eine mit Wismuthsuperoxyd angestellte Versuchsreihe zeigte zwar einen ähnlichen Verlauf, konnte aber aus dem oben angegebenen Grunde zu einer weiteren Berechnung nicht benutzt werden.

V.

Wenn man aus den mitgetheilten Versuchen die Grenzdicken in dem anfangs definirten Sinne angeben will, so müssen diejenigen Werthe genommen werden, bei welchen der letzte und bedeutendste Abfall der electromotorischen Kraft stattfindet, also:

für $\text{Mn}(\text{OH})_4$: $2,3\mu$

„ $\text{Pb}(\text{OH})_4$: $4,8\mu$.

Dieselben stehen den von Oberbeck gefundenen:

Zn : 2,65, Cd : 1,73, Cu : 0,63

sehr nahe und zeigen, dass sich zusammengesetzte Atomgruppen in der hier untersuchten Beziehung nicht wesentlich von Elementen unterscheiden.

Dagegen verhalten sich erstere anders als letztere, wenn die Schichten eine etwas grössere Dicke besitzen. Die merkwürdigen Aenderungen, welche die electromotorische Kraft als

Function der Dicke erfährt — Aenderungen, welche noch bei $\frac{1}{300}$ mm nachzuweisen sind —, wird man der Wirkung der Molecularkräfte im eigentlichen Sinne nicht zuzuschreiben haben. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der ausgeschiedenen Schicht, vielleicht um einen veränderten Wassergehalt der Superoxyde, sodass etwa bei Dicken, die zwischen den beiden Discontinuitäten liegen, die Superoxyde wasserfrei ausgeschieden werden. Ferner scheint ein langsames Eindringen der Flüssigkeit in die dünne Schicht der Superoxyde stattzufinden.

Hierauf deuten die langandauernden Veränderungen (Tab. 1) hin, welche die electromotorische Kraft nach dem Eintauchen erfährt.

VI.

Zum Schluss mag noch erwähnt werden, dass die dickeren Schichten die Farben der dünnen Blättchen in bekannter Weise zeigten, und dass bis zu Dicken von etwa 150μ die Färbung über die ganze Platte dieselbe war. Erst bei grösserer Dicke traten am unteren Rande Streifen von etwas anderer Färbung auf. Bei geringer Dicke war die letzte, noch zu beobachtende Färbung schwach gelblich und hörte bei einer Dicke auf sichtbar zu sein, welche etwas über der Grenzdicke des letzten starken Abfalls der electromotorischen Kraft lag.

Physik. Institut. d. Univ. Greifswald, December 1888.

VI. *Zur Theorie der magnetelectrischen Induction; von H. Lorberg in Strassburg.*

§ 1. Zu den verschiedenen Theorien der Induction durch Drehung eines Magnets gegen einen Leiter oder umgekehrt ist in neuerer Zeit noch eine von Edlund aufgestellte hinzutreten, welche Anlass zu einer ausgedehnten Polemik zwischen diesem und Herrn Hoppe gegeben hat. Hoppe¹⁾ hat den

1) Hoppe, Wied. Ann. **28**. p. 498. 1886. und **29**. p. 544. 1886. Wied. Ann. **32**. p. 297. 1887.