Uebergang der Electricität aus der Electrode in das Gas beziehen, dass dagegen über die Ausbreitung der Electricität im Gase selbst auch nach den a. a. O. mitgetheilten Versuchsergebnissen die früher von dem einen¹⁾ von uns entwickelten Anschauungen gelten.

Demgemäss würde auch der Satz p. 260 Zeile 18 v. o. vielleicht besser wie folgt zu formuliren sein: „Belichten wir die electronegative Electrode, so verlässt die negative Electricität dieselbe und geht zu der nahestehenden positiven Electrode entsprechend dem Potentialgefälle u. s. w.“ Ob bei diesem Ausgleich der Electricitäten nur die convectiven Bewegungen, welche in dem Gase schon an sich immer vorhanden sind, die Fortführung besorgen, oder ob daneben andere Vorgänge eine überwiegende Rolle spielen, bleibe zunächst dahingestellt.

Phys. Inst. der Univ. Erlangen, October 1888.

IV. *Das electrolytische Verhalten des Glimmers bei hoher Temperatur;* **von Wilh. Hermann Schultze.**

(Hierzu Taf. VIII Fig. 3–4.)

Nach den Untersuchungen von Buff²⁾ und Beetz³⁾ über die Abhängigkeit des electrolytischen Leitungswiderstandes des Glases von der Temperatur hat schon Warburg⁴⁾ gezeigt, dass sich beim Durchgange des electrischen Stromes durch eine Glasschicht, die sich zwischen Quecksilberelectroden befindet, bei hoher Temperatur (300° C.) auf der Anodenseite

1) Vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. **10.** p. 254 1880 und **20.** p. 788. 1883.

2) Buff, Lieb. Ann. **90.** p. 257. 1854.

3) Beetz, Pogg. Ann. **92.** p. 452. 1854. u. Jubelbd. p. 23. 1874.

4) Warburg, Wied. Ann. **21.** p. 622. 1884. u. **32.** p. 442. 1887.

eine schlecht leitende Kieselsäureschicht ablagert, welche die Intensität des Stromes sehr bald auf ein Minimum des früheren Werthes zurückführt und die sonst bekannte Oberflächenleitung des Glases, durch die bei mittlerem Feuchtigkeitsgehalt der Luft ein Goldblattelectroskop momentan entladen wird, fast gänzlich aufhebt.

Diese Kieselsäureschicht, welche sich optisch bemerkbar macht, wirkt wie das Dielectricum eines Condensators, bei welchem das Quecksilber und die Glasmasse als Belegungen anzusehen sind.

Hieraus ist die praktische Folgerung zu ziehen, dass durch Erhöhung der Temperatur die Isolirfähigkeit des Glases für den electrischen Strom vergrößert und die Oberflächenleitung desselben Mediums bedeutend verringert werden kann.

Untersuchungen ähnlicher Art waren auch für den Glimmer wegen der mannigfachen Anwendungen, die derselbe in neuerer Zeit erfahren hat, von einigem wissenschaftlichen Interesse. — Im Folgenden mögen daher einige Versuche mit ihren gewonnenen Resultaten Platz finden, zu deren Ausführung mir der Herr Prof. Dr. A. Oberbeck in seinem physikalischen Institut zu Greifswald Gelegenheit bot, wofür ich genanntem Herrn zu grossem Danke verpflichtet bin. Gleich an dieser Stelle möchte ich aber darauf aufmerksam machen, dass die vorliegende Arbeit keineswegs als eine abgeschlossene angesehen werden darf; ich fühle mich jedoch veranlasst, die erhaltenen Ergebnisse auf der Stelle zu veröffentlichen, da ich den Zeitpunkt der Wiederaufnahme der Untersuchungen nicht bestimmen kann.

Das Versuchsmaterial bestand in den meisten Fällen aus Kaliglimmer; jenem wasserhaltigen Kalithonerdesilicat, das unter dem Namen Muscovit bekannt ist. Dasselbe stammte in hellen durchsichtigen Stücken aus Connecticut und in einer dunkelgrünen Varietät aus Bengalen. Den weniger zu den Versuchen herangezogenen Magnesiaglimmer (Biotit) mit seinen meist dunklen Farben war der Fundort Monroe in New-York beigegeben.¹⁾

1) Die zu untersuchenden Glimmerplatten waren mir in liebenswürdigster Weise von Herrn Prof. Cohen, Director des mineralogischen Instituts der Universität Greifswald, zur Verfügung gestellt.

Alle untersuchten Glimmerstücke waren von vorzüglicher Spaltbarkeit, sodass Platten von 0,035 mm Dicke zur Verwendung gelangen konnten, was wegen der vielen Luftbläschen, die dickere Platten aufwiesen, von Vortheil war. Zu den benutzten Plättchen, deren Dicke sorgfältig mit dem Sphärometer gemessen wurde, waren nur solche genommen, die an verschiedenen Stellen der Peripherie eines darauf angenommenen Kreises constante Zahlen ergaben. Die Platten wurden der Einfachheit halber alle von gleicher Grösse geschnitten; ihre Länge betrug 43,75 mm, ihre Breite 30 mm. Da die metallische Belegung nicht ganz bis zum Rande reichen durfte, um nicht der Gefahr einer directen metallischen Leitung ausgesetzt zu sein, so war die wirkende Fläche selbst eine kleinere, sie besass nur 40 mm Länge und 25 mm Breite, sodass ihr Inhalt 10 qcm gross war.

Da eine sorgfältige Untersuchung über das Verhalten des Glases bereits vorlag (s. oben), so war eine Vergleichung von Glimmer- und Glasplatten von gleicher Grösse und gleicher Belegungsoberfläche wohl angebracht.

Um dies zu erreichen, war die Einrichtung getroffen, dass eine der zu untersuchenden Glimmerplatten mit zwei Metallbelegungen versehen wurde; auf die eine von diesen letzteren wurde die Glasplatte und darauf ein drittes Metallblech gelegt. (S. Fig. 3.) Das zu den Untersuchungen benutzte Glas bestand aus weissem Spiegel- und dünnem Uhrglas. Die Verbindungen der Belegungen waren dann solche, dass einmal der galvanische Strom von der ersten Belegung durch die Glimmerplatte zur zweiten oder von der dritten durch die Glasplatte zur zweiten gehen konnte. Die sich aus beiden Stromschlüssen ergebenden Ausschläge eines in die Kette eingeschalteten Galvanometers konnten getrennt und sehr schnell nach einander abgelesen werden.

Diese ganze Vorrichtung wurde in einen Thonofen gebracht, dessen dicke Seiten und doppelte Wände eine gleichmässige Erwärmung zuließen, ohne dass die Flamme mit den zu untersuchenden Platten selbst in Berührung kam. (s. Fig. 4.) Diese letzteren mit ihren sie trennenden Belegungen ruhten auf isolirender, ebener Grundlage inmitten dieses Ofens; sie waren mit ebenen, isolirenden Schichten bedeckt, wurden

durch starke Gewichte gleichmässig gegen einander gepresst und so dem heissen Luftbade ausgesetzt. Die von den Belegungen, zu denen in allen Fällen Platinbleche benutzt wurden, nach verschiedenen Seiten führenden Platindrähte waren an die Bleche geschweisst und liefen in gebogenen Glasröhren zwischen den beiden Wänden des Ofens durch kleine Ausbuchtungen der Aussenwand in's Freie. Der ganze Apparat wurde durch eine starke Gasflamme von unten her erwärmt, sodass die Temperatur sehr bald auf 300° C. anstieg. Die mittelste der Belegungen war mit dem einen Pole einer Kette von Volta-Wasserelementen in Verbindung gesetzt, von denen in den meisten Fällen zwanzig zur Verwendung kamen, welche insgesamt eine electromotorische Kraft von 19 Volts repräsentirten. Bei den Versuchen, wo der grossen und daher sehr bald nicht mehr abzulesenden Ausschläge wegen eine geringere Anzahl (5) genommen werden musste, ist in den beigegebenen Tabellen die entsprechende Umrechnung vorgenommen worden.

Wurden nun die Versuche, wie beschrieben, angestellt, so zeigten sich im allgemeinen, wie sich aus nachstehenden Tabellen ergibt, folgende Erscheinungen:

Wurde der Ofen nicht der Flamme ausgesetzt und der Strom geschlossen, sodass er abwechselnd eine Glasplatte und ein Glimmerplättchen zu durchlaufen hatte, so zeigte das Galvanometer zu Anfang einen bestimmten Ausschlag (s. Tab. A.),

Tabelle A.

Dicke des Glases $d = 0,943$ mm.

Dicke des Glimmers $d = 0,305$ mm.

Zahl der Elemente	20									
	3	8	67	71	86	89	72	100	170	255
Ausschläge für Glas	3	8	67	71	86	89	72	100	170	255
Ausschläge für Glimmer	3	24	33	37	55	44	43	48	50	95

der, sobald der Thonofen mit den darin enthaltenen Plättchen stark erhitzt wurde, bei weiterem Oeffnen und Schliessen sehr rasch bis zu grossen Ausschlägen stieg. Dabei zeigt sich (mit einer Ausnahme), dass die Ausschläge für das Glas bedeutend grösser sind, als die für den Glimmer. Der eigenthümliche Verlauf der Zahlen, von einem constanten Minimalwerthe aus

zu wachsen, ist ein ziemlich regelmässiger. Namentlich ist zu beachten, dass die Zahlen zu Anfang ungemein rasch anwachsen. Sie ergaben sich der Reihe nach in kurzen Intervallen bei stets zunehmender Temperatur. Die Tabellen B, C und D

Tabelle B.

Dicke des Glases $d = 0,310$ mm.Dicke des Glimmers $d = 0,093$ mm.

Zahl der Elemente	20									
Ausschläge für Glas	44	50	53	47	33	23	18	15	11	6
Ausschläge für Glimmer	23	28	29	25	22	19	14	12	9	6

Tabelle C.

Dicke des Glases $d = 1,250$ mm.Dicke des Glimmers $d = 0,035$ mm.

Tabelle D.

Dicke des Glases $d = 0,315$ mm.Dicke des Glimmers $d = 0,035$ mm.

Anzahl der Elemente 20

Ausschläge für:		Ausschläge für:			
Glimmer:	Glas:	Glimmer:		Glas:	
50	72	Strom	Gewechselt. Strom	Strom	Gewechselt Strom
77	190	15	17	5	10
100	326	39	41	41	60
120	400	57	58	125	149
95	495	66	60	220	234
91	470	84	70	280	274
89	415	90	76	300	296
84	348	90	72	272	260
79	280	60	50	248	214
72	211	38	34	120	94
43	112	38	34	60	50
22	36	46	28	64	40
14	21	20	20	26	24
11	14				
6	9				
3	4				
2	2				

zeigen ein gleichmässiges Verhalten. Bei allen dreien steigen die Zahlen bis zu einem Maximalwerthe an und fallen alsdann bis zu einem Minimum. Die ersten Werthe, die sich nach vorgenommener Erwärmung ergaben, sind in allen Fällen so gleich ziemlich hohe, sie steigen dann auch stets sehr schnell bis zu dem höchsten Werth, der bei einigen zwei- oder drei-

mal auftrat. Bei anderen Versuchen waren die Zahlen in der Nähe des Maximums oft sehr wenig von diesem verschieden.

Der Glimmer verhält sich hierbei wie Glas. Bei letzterem ist schon Beetz¹⁾ zu ähnlichen Resultaten gelangt. Auch er findet, dass die mitgetheilten Zahlen bei erhöhter Temperatur anfangs eine erhebliche, bei noch höherer eine beträchtlich geringere Abnahme des Widerstandes zeigen.

Der ganze Vorgang verlief bei meinen stets gleichen Bedingungen in ungefähr 35 Minuten. Der Maximalwerth wurde meist schon nach 9—11 Minuten erreicht. Aus den Tabellen ist zu entnehmen, dass derselbe für Glas und für Glimmer bei fast gleichen Temperaturen erreicht wurde. (In Tabelle A ist die Untersuchung gar nicht so weit geführt, dass er erreicht werden konnte.)

Als Erklärung für das bei höherer Temperatur anwachsende und allmählich verschwindende Leitungsvermögen könnte man eine mit der Zeit mehr und mehr zunehmende Polarisirung des untersuchten Isolators annehmen, wie Buff²⁾ dies bei der Untersuchung des Glases gethan. Warburg³⁾ hat jedoch diese Annahmen als unwahrscheinlich hingestellt. Er hat die Ursache der genannten Erscheinung in einer durch den Strom ausgeschiedenen nichtleitenden Substanz gefunden; eine solche wäre eine dünne Schicht von SiO_2 .

Wie aus Tabelle D hervorgeht, habe ich versucht, durch Vornahme eines Stromwechsels die Entstehung dieser Schicht näher zu bestimmen. Die Werthe, die der gewechselte Strom ergibt, überragen bis nahe vor dem Maximum die anderen entsprechenden; von diesem Punkte ab werden sie etwas kleiner als die zugehörigen. Die Unterschiede der Zahlen sind aber so geringe, dass unter Berücksichtigung der doch nicht ganz constanten Temperatur bei den einzelnen entsprechenden Ablesungen, die bei dieser Anordnung mehr Zeit erforderten, sich ein wirklicher Schluss hieraus kaum ziehen lässt.

Um die Kieselsäureschicht, die ja auch beim Glimmer Ursache der schlechten Leitung sein kann, zu beseitigen,

1) Beetz, Pogg. Ann. Jubelband p. 23. 1874.

2) Buff, Lieb. Ann. 90. p. 257. 1854.

3) Warburg, Berichte üb. d. Verh. der naturf. Ges. z. Freiburg VIII. 2.

behandelte ich schon untersuchte Plättchen einige Zeit mit heisser Kalilauge. Nach dieser Behandlung wurden dieselben sorgfältig abgewaschen, getrocknet und in einem geschlossenen Raume verwahrt, der einen offenen Schwefelsäurebehälter enthielt. Danach wurden diese Plättchen wie früher untersucht. Wie kaum anders zu erwarten war, zeigte sich, dass die schon sehr dünnen Glimmerstücke nach längerer Behandlung leitend wurden. Es konnte angenommen werden, dass der Kieselsäuregehalt des Minerals an einigen Stellen gelöst war, und dass dadurch leitende Punkte entstanden waren. Dauerte die Einwirkung der heissen Kalilauge nur kurze Zeit, so war eine Leitung bei der Untersuchung nicht zu constatiren, vielmehr zeigte die untersuchte Platte dasselbe Verhalten wie vor der ersten Untersuchung. Der Glimmer schien wiederum in seinen früheren Zustand übergeführt, d. h. die Schicht von SiO_2 an der Oberfläche gelöst zu sein. — Das Glas zeigte dies nach kurzer analoger Behandlung noch nicht wieder; die Werthe der Tabellen waren einander ziemlich gleich und nicht sehr hoch. Erst eine mehr als dreistündige Behandlung mit kochender Lauge rief den früheren Zustand hervor.

Durch Bestimmung der Stromintensität in Ampère's und der electromotorischen Kraft der Elemente in Volts, ferner aus den Werthen des Querschnitts und der Länge der untersuchten Plättchen war die Möglichkeit gegeben, das specifische Leitungsvermögen der letzteren in Ohms ausgedrückt zu berechnen.

Ist

$$i = \frac{E}{w} \text{ und } w = s \frac{l}{q},$$

wo E die electromotorische Kraft,

i die Stromintensität,

w den Widerstand,

l die Länge in Metern und

q den Querschnitt

der untersuchten Platte in Quadratmillimetern, s aber den specifischen Leitungswiderstand des Körpers bedeuten, so ergibt sich:

$$s = \frac{q E}{i l}$$

und das specifische Leitungsvermögen:

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

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