V. *Ueber Bewegungserscheinungen
an electrisirtem Quecksilber in Glasgefässen;
von Hermann Herwig.*

§. 1.

Im 159. Bande von Pogg. Ann. p. 489 habe ich eine kurze Mittheilung über Bewegungserscheinungen an electrisirtem Quecksilber gemacht, deren Beziehung zu den capillaren Verhältnissen zwischen Quecksilber und Glas ich noch näher aufzuklären versprach. Die Beobachtungen, welche ich in dieser Richtung nunmehr gemacht und zu einem ersten Abschlusse geführt habe, erlaube ich mir in gegenwärtiger Arbeit niederzulegen.

Schon meine früheren Beobachtungen über die durch Electrisirung verminderte Capillardepression von Quecksilber in Glasröhrchen hatten ausser der Verkleinerung der Quecksilbercohesion auch die Veränderung der Glasoberfläche durch kräftige electrische Ladungen wahrscheinlich gemacht. Mit Rücksicht auf die gleichfalls von Anfang an hierbei beobachtete stärkere Wirkung der positiven Electricität konnte man nun ferner drittens vermuthen, dass auch Quecksilberoxydationen durch electrolytische Zerlegung des Wassergehaltes der Luft oder des hygroskopisch am Glase haftenden Wassers mit im Spiele seien. Die jetzt mitzutheilenden neueren Versuche haben nun gezeigt, dass in der That alle drei genannten Ursachen hier zusammenwirken.

In Bezug auf die Mehrwirkung der positiven Electricität bei den Capillarversuchen hatte ich früher die Möglichkeit erwähnt, dass dieselbe vielleicht der höheren Potentialausbildung am positiven Pole der Holtz'schen Maschine vor jeder Entladung zwischen deren Polen ihren Ursprung verdanken könne. Diese Erklärung

hat sich indessen in dieser einfachen Auffassung nicht als ausreichend erwiesen. Um sie zu prüfen, nahm ich bei einer Anzahl von Versuchen Ladungen je zweier gleicher Capillarröhrchen von beiden Polen der Holtz'schen Maschine aus vor, ohne dass zwischen den Polen selbst Entladungen stattfanden. Die weit auseinander gestellten Pole waren durch ein angelegtes Metallstück verbunden und wurden dann, wenn die Maschine in kräftige Wirkung versetzt war, plötzlich freigelegt, wobei zugleich die Maschine möglichst bald zum Stillstand gebracht wurde. Beide Capillarröhrchen wurden so in relativ kurzem Stosse mit gleichen Electricitätsmengen geladen. Hierbei stieg das Quecksilber in beiden Röhrchen momentan, aber fast immer in dem mit dem positiven Pole verbundenen mehr.

§. 2.

Eine bessere Einsicht in die Verhältnisse gewinnt man, wenn man das Laden der Röhrchen in mehr gleichmässiger Weise dauernd fortsetzt, also am einfachsten bei fortwährendem Funkenübergange zwischen den nicht zu weit getrennten Polen der Holtz'schen Maschine¹⁾ den einen derselben gleichzeitig mit dem Quecksilber der Röhrchen verbindet (im weiteren mit dem capillaren Theile communicirenden Schenkel), den anderen dagegen zur Erde ableitet.

Alsdann erhält man zunächst für positive Electrisirung ausser dem Steigen des Quecksilbers im capillaren Röhrentheil, welches allmählich vor sich geht und im Ganzen sehr hohe Beträge erreichen kann, durchweg ein Haften des Quecksilbers an der höchsten, jedesmal erreichten Stelle des Röhrchens, wo das Quecksilber einige Zeit lang stand. Zum Eintritt eines solchen Haftens genügt schon eine so kurze Electrisirung, wie sie am Ende

1) Ich bemerke, dass die einzige in meinem Cabinet vorhandene Holtz'sche Maschine ein kleines, wenig ergiebiges Exemplar ist, und dass also alle folgenden Versuche mit entsprechend mässigen Electricitätsmengen ausgeführt sind.

des §. 1 beschrieben wurde. Endlich ist bei einigermaassen fortdauernder Electrisirung sehr leicht gleichzeitig an der Haftestelle ein schmutziger Ansatz wahrzunehmen, wie ihn eine kräftige Oxydation des Quecksilbers zeigen würde, und wie er z. B. an dem offenen Schenkel von Barometern im Laufe der Zeit auftritt. Häufig war der Ansatz in Form eines so feinen scharfen Ringes vorhanden, dass man glauben konnte, das Glas sei an der Stelle mit einem harten Instrumente geritzt; er liess sich aber stets durch Kratzen mit dünnen Platindrähten oder feinen Federstückchen grösstentheils entfernen.

Die Haftstellen sind indessen nicht blos durch eine Quecksilberoxydation bedingt, sondern ganz wesentlich an eine Veränderung des Glases gebunden. Denn einmal treten sie auch oft ohne sichtbaren Quecksilberschmutz auf und machen sich auch noch bemerkbar, wenn man das zum Electrirciren benutzte Quecksilber ausgiesst und wiederholt frisches reines Quecksilber durch die Röhre fliessen lässt. Und zweitens ist das Haften nicht mit einer bestimmten Veränderung der Capillardepression verknüpft, wie es bei einer bestimmten Oxydation der Quecksilberoberfläche zu erwarten wäre, sondern es findet gerade an der betreffenden Stelle, wo die electriche Ladung etwas dauernder vom Quecksilber auf das Glas übergetreten war, ein kräftiges Festhalten des Quecksilbers statt, unbekümmert um den Quecksilberstand in dem communicirenden weiteren Schenkel. Man kann sogar durch theilweises Entleeren des letzteren eine negative Depression, d. h. eine Erhöhung des Standes im capillaren Theile gegenüber dem weiten erzielen. Infolge dieser Glasveränderung ist nun auch anzunehmen, dass der auftretende Quecksilberschmutz nicht blos eine Sauerstoffaufnahme aus der Luft und etwaigem hygroskopisch vorhandenen Wasser von Seiten des Quecksilbers bedeutet, sondern wohl auch eine Aufnahme von Bestandtheilen des Glases.

Dieser Wirkung der positiven Electricität gegenüber besteht die der negativen für nicht zu lange Dauer der

Electrisirung durchweg darin, dass nur ein vorübergehendes weniger grosses Steigen des Quecksilbers im capillaren Röhrchen eintritt, welches beim Aufhören der Ladung schnell ganz wieder rückgängig wird, ja sogar häufig ein ganz geringes noch weiteres Hinabgehen des Quecksilbers unter den ursprünglichen Ruhestand nach sich zieht. Eine solche, nur an die Dauer der Ladung gebundene Niveauveränderung des Quecksilbers ist ein entschiedener Beweis dafür, dass die Electrisirung die QuecksilbercohäSION in einer Weise vermindert, welche die Wirkung der wohl gleichzeitig verminderten Adhäsion zwischen Quecksilber und Glas zurücktreten lässt. So war es ja nach den früheren Versuchen über die Electrisirung des Quecksilbers in flachen Schalen auch wohl zu erwarten. In diesen Fällen einer ganz vorübergehenden Wirkung der negativen Electricität findet also keine definitive Veränderung des Glases oder des Quecksilbers statt. Sinkt das Quecksilber hierbei noch unter den ursprünglichen Stand, so wird man eine Desoxydation der vorher ein wenig oxydirten Quecksilberoberfläche annehmen müssen. In einzelnen Fällen, die hiernach keiner weiteren Erklärung mehr bedürfen, sinkt das Quecksilber bei negativer Electrisirung von vornherein ein wenig.

Eine selbstverständliche Combination der Wirkung der positiven und der negativen Electricität ist es, wenn nach vorangegangener positiver Electrisirung mit dauerndem Effect derselbe durch eine nachfolgende negative Electrisirung in der Regel theilweise rückgängig gemacht wird. Nur wenn das Haften in einem positiv electrisirten Röhrchen sich bereits stark ausgebildet hatte, ändert eine nachfolgende negative Electrisirung nichts daran.

Wenn man eine negative Electrisirung übrigens sehr lange fortsetzt, so kann dasselbe eintreten, was für positive Electricität schon bei aller kürzester Wirkung sich zeigte, nämlich das Ausbilden von Haftstellen und weiterhin von einem schmutzigen Quecksilberansatze. Man muss die in der angegebenen Weise vorgenommene electriche Ladung

ja eigentlich als eine stark gespannte Strömung auffassen, die nur an den Grenzen des Quecksilbers und weiter des Röhrchens überhaupt einen sehr grossen Widerstand vorfindet. Für solche Strömungen gibt es nun aber auch theilweise Rückausgleichungen, so dass an der capillaren Quecksilberoberfläche sich auch bei negativer Ladung einiges wenigens von der Wirkung der positiven Ladung zeigen kann, sogar bis zu einer gewissen Oxydirung des Quecksilbers. Im wesentlichen dürften jedoch die hier besprochenen Erscheinungen für negative Ladung einen neuen Beweis für die gleichzeitig stattfindende Zersetzung des Glases enthalten.

Ich erwähne noch, dass, wenn man durch Anlegung des ableitenden Fingers an das Capillarröhrchen die Abströmungen der Ladung erleichtert, sich durchweg die charakteristischen Wirkungen der Electricität, und zwar die gegensätzlichen für beide Electricitäten, nur noch intensiver zeigen. Bei Annäherung des Fingers ist in diesem Falle natürlich das violette electrische Licht der Luft wahrzunehmen. Bei der gewöhnlichen Art zu operiren zeigte sich dagegen gar keine Lichterscheinung (wie sie etwa für sehr starkes Ausströmen als Büschellicht möglich wäre).

§. 3.

Die bisher genannten einfachen Versuche enthalten also bereits in unverkennbarer Weise die drei Eingangs erwähnten Punkte, die hier in gemeinsamer Wirkung zur Geltung kommen und eine namentlich für positive Electricisirung beträchtliche Verminderung der Capillardepression hervorbringen, nämlich stark verminderte Quecksilbercohesion, definitive Veränderung der Quecksilberoberfläche und definitive Veränderung des Glases. Ich habe nun noch weitere Versuche hinzugefügt, um besonders die beiden letzten Punkte näher festzustellen und aufzuklären.

Was zunächst die Oxydation einer Quecksilberoberfläche betrifft, durch welche positive Electricität austritt, so brachte ich auf horizontale Glasplatten mässig grosse

Quecksilbertropfen, die ebenso electrirt wurden, wie bei den Versuchen des §. 2 das Quecksilber in den Capillarröhrchen. Bei Anwendung von nicht besonders getrockneten Glasplatten und eben solchem Quecksilber erhielt ich dann für positive Electrisirung durchweg dem Umfange der Tropfen entsprechend einen Ring von schmutzigem Quecksilber am Glase haftend, der nur durch kräftigstes Reiben ganz entfernt werden konnte. Negative Electrisirung zeigte das sehr viel schwerer; ebenso war es zwar nicht immer, aber doch in wiederholten Fällen schwerer zu erhalten, wenn Platte und Quecksilber vorher lebhaft erwärmt worden waren.

Der letztere Umstand gibt zweifellos die Mitwirkung des hygroskopisch haftenden Wassers zu erkennen. Dass übrigens nicht eine dadurch hervorgerufene Oxydation des Quecksilbers das einzige ist, was die Erscheinung bedingt, dürfte sich wohl am einfachsten daraus ergeben, dass bei einigen in dieser Richtung angestellten Versuchen der durch positive Electrisirung entstandene Schmutzring sich durch nachfolgende sehr lange negative Electrisirung nicht wieder entfernen liess, während eine nochmalige positive Electrisirung den Ring noch weiter ausbildete.

Solche Ringe wurden durch positive Ladung ausser auf Glasplatten auch auf Platten von Ebonit und Holz erzielt, dagegen nicht deutlich auf isolirt gelegten Eisen- oder Platinplatten, bei denen allerdings die electriche Dichtigkeit am Quecksilber eine kleinere ist. Die zitternde Bewegung der Quecksilbertropfen, wie sie den früheren Beobachtungen gemäss durch die auseinandergetriebenen Quecksilbertheilchen entstehen muss, zeigte sich übrigens auch auf solchen Metallplatten.

§. 4.

Wichtiger indessen, als der Nachweis, dass eine Quecksilberoxydation in vielen Fällen mit im Spiele sei, schien mir der umgekehrte Nachweis zu sein, dass diese Oxydation die Erscheinungen nicht allein bedinge, in welchem

Falle man es ja mit einer nur etwas abgeänderten Form der bekannten electrolytischen Quecksilberbewegungen im galvanischen Strom¹⁾ zu thun haben würde. Für diesen umgekehrten Nachweis sind in dem Vorigen schon mehrfache Anhaltspunkte gegeben. Ich habe jedoch eine noch bestimmtere Feststellung in dieser Hinsicht für wünschenswerth gehalten.

Um zunächst den Einfluss des hygroskopisch haftenden Wassers bei den eigentlichen Capillarversuchen zu controliren, machte ich mehrfach aus demselben Glase zwei ganz gleich beschaffene Röhrchen, deren capillarer Schenkel eine sehr grosse Länge besass. Das eine wurde noch heiss sofort mit ganz trockenem Quecksilber gefüllt und nach nochmaliger Erwärmung des Glases oben zugeschmolzen. Das andere blieb zuerst lange Zeit liegen, wurde dann mit etwas feuchtem Quecksilber gefüllt, noch ein wenig innen behaucht und nun erst zugeschmolzen. Bei beiden Röhrchen traten in nicht wesentlich verschiedener Weise die früheren Erscheinungen auf, also namentlich die Ausbildung von Haftstellen und der Quecksilberansatz bei positiver Electricisirung. Die Depressionsveränderungen waren natürlich wegen der Druckwirkung der abgesperrten Luft beschränkter, als in offenen Röhrchen, aber bei der sehr langen Ausdehnung der abgeschlossenen Luftschicht immerhin noch deutlich genug zu erkennen.

Gegenüber den Versuchen mit grösseren Quecksilbertropfen auf Glasplatten ist hier daran zu denken, dass die electricische Dichtigkeit an der capillaren Quecksilberoberfläche in den Röhrchen eine sehr viel grössere ist. Bei solch gesteigerter electricischer Dichtigkeit zeigt sich also das hygroskopische Wasser keinesfalls als ausschliesslich maassgebend.

§. 5.

Es könnte nun ausser dem am Glase und Quecksilber haftenden Wasser noch Wasserdampf der überstehenden

1) Siehe Wiedemann Galvan. 2. Auflage. I. §. 368 ff.

Luft oder auch einfach deren Sauerstoffgehalt zur Oxydation verwandt und so die ganze capillare Veränderung wieder einer solchen Oxydation zugeschrieben werden. Zur Widerlegung dieser Auffassung können erstens einige Versuche dienen, die ich an einem capillaren Eisenröhrchen (von etwas mehr als $\frac{1}{2}$ mm lichtem Durchmesser) anstellte. Dieses Eisenröhrchen war auf den einen Schenkel eines weiteren Uförmigen Glasrohres aufgesetzt, dessen anderer Schenkel lang ausgedehnt war und in einen capillaren Glastheil endete. Das Rohr war in der unteren Partie mit Quecksilber gefüllt, welches sich einerseits bis in das Eisenröhrchen fortsetzte, andererseits an eine Schicht destillirten Wassers anschloss, die bis in den capillaren Glastheil reichte. Vorausgesetzt, dass das capillare Niveau des Wassers selbst keine Aenderung durch electricische Ladung erfahre, konnte so aus den dort etwa auftretenden Niveauveränderungen auf den Einfluss geschlossen werden, welchen die Ladung dem Quecksilber in capillarem Eisenröhrchen gegenüber ausübte. Die genannte Voraussetzung durfte aber bei der auf der Wasserseite bedeutend längeren Ausdehnung des Apparates und bei der schlechten Leitungsfähigkeit des Wassers (der electricisirende Draht führte direct an das Eisenröhrchen) um so mehr gemacht werden, als ein bloß mit Wasser gefülltes gewöhnliches Capillarröhrchen von Glas in derselben Weise, wie früher die mit Quecksilber gefüllten Röhrchen, electricisirt keine sicheren Anzeichen einer Beeinflussung zu erkennen gab.

Es zeigte sich nun an dem zusammengesetzten Apparate überhaupt keine Niveauveränderung des Quecksilbers, weder bei positiver, noch bei negativer Ladung. Von den verschiedenen Umständen, die nach dem früher Gesagten ganz allgemein die capillaren Veränderungen bedingen können, kommen hier drei von vornherein in Wegfall, da man 1) bei der metallischen Leitung der Capillarröhre sowohl, wie der eingeschlossenen Flüssigkeit, keine größere Verminderung der Cohäsion der letzteren, als ihrer

Adhäsion gegen die Röhrenwände voraussetzen wird, da 2) eine definitive Veränderung der metallischen Wände ausgeschlossen werden muss, und da endlich 3) auch kein erhebliches hygroskopisches Wasser mitwirken wird. Man muss also schliessen, dass auch der letzte Umstand, für den allein die volle Möglichkeit hier, wie früher, vorliegen würde, nämlich eine Oxydation des Quecksilbers durch die überstehende Luft, in diesem Falle keine bemerkbare Rolle spielt.

Allerdings muss berücksichtigt werden, dass bei solchen Versuchen die electriche Dichtigkeit an der capillaren Quecksilberoberfläche eine geringe ist, wenn diese Oberfläche in irgend erheblicher Tiefe unter dem Ende des Eisenröhrchens steht, und zwar um so mehr, je tiefer die Quecksilberstellung ist. Das gibt eine nur im Ueberschlag durchzuführende Berechnung der Dichtigkeit, unter der Voraussetzung, dass man in irgend einem Zeitpunkte ein constantes Potential an der ganzen Eisen- plus Quecksilbermasse habe, leicht zu erkennen. Ich habe aber aus diesem Anlasse nicht nur überhaupt mit kleinen Distanzen zwischen Quecksilberoberfläche und Röhrenende operirt, sondern bei einer Reihe von Versuchen auch das Quecksilber bis gerade an das Röhrenende gebracht, ohne ein anderes Resultat zu erzielen, als das angegebene. In gläsernen Röhrchen erhält man, wenn das Quecksilber gerade am Röhrenende steht, bei electriche Ladung sofort ein Ausfliessen desselben.

§. 6.

Eine zweite noch instructivere Versuchsreihe, um die keineswegs ausschliessliche Bedeutung einer Quecksilberoxydation, auch unter Berücksichtigung der angrenzenden Luft, festzustellen, habe ich in folgender Art vorgenommen. Ich zog eine lange weite Glasröhre, die einerseits durch einen Glashahn luftdicht verschliessbar war, an der anderen Seite capillar aus und liess dann noch umgebogen ein mit einem weiteren Bauche versehenes Stück sitzen.

Die Röhre wurde nun in entsprechend geneigter Lage mit diesem Stücke in vorher kräftig erhitztes Quecksilber getaucht und von der anderen Seite her bei geöffnetem Glashahn längere Zeit ein Strom von Wasserstoffgas hindurchgeleitet, welches zunächst durch eine lange Schicht concentrirter Schwefelsäure streichend getrocknet war. Durch Absperren des Hahnes und gelinde Erwärmung des eingetretenen Gases konnte man so sich schliesslich eine mit trockenem Wasserstoff gefüllte Röhre verschaffen, deren unterer Verschluss von Quecksilber gebildet wurde, welches gleichfalls nur mit trockenem Wasserstoff geschwängert war und bis in den capillaren Röhrentheil reichte.

Ich habe zwei solcher Röhren hergestellt und eine Anzahl Electricirungsversuche bei verschiedenen Quecksilberständen (durch Nachfüllen von Quecksilber in den offenen Theil) durchgeführt. Dieselben ergaben ausser einiger Verminderung der capillaren Depression (die bei dem ziemlich grossen Volumen des abgesperrten Wasserstoffs noch möglich war) nach längerem Electriciren namentlich für positive Ladung Haftstellen und Corrodiren, resp. Quecksilberansatz am Glase, also wieder die alten Erscheinungen. Hier war also von einer Oxydation keine Rede, sondern es lag unleugbar eine Veränderung des Glases vor. Allerdings war, um auch den Quecksilberansatz zu erzielen, eine ganz entschieden längere Wirkung erforderlich, als wenn man in gewöhnlicher Art mit nicht besonders getrockneten Capillarröhren und in Gegenwart von Luft operirt hätte.

§. 7.

Am allerklarsten wurde indessen die Rolle, welche das Glas bei den Erscheinungen spielt, durch eine dritte Versuchsreihe, die ich mit sorgfältig ausgekochten Barometern durchführte. Wenn man das Quecksilber derselben in der §. 2. beschriebenen, durchweg angewandten Weise electricirt, so findet ein Ausströmen der Ladung

in das Vacuum und auf das umgebende Glas statt, wodurch in letzterem ungleichnamige Electricität angezogen und gleichnamige aussen zum Ausströmen veranlasst wird.¹⁾ Dabei spielen im Innern des Vacuums geladene Quecksilbertheilchen eine grosse Rolle, wie das gleichzeitige Auftreten von Licht in der Röhre zeigt, welches glühendem Quecksilberdampfe angehört. Auf das Deutlichste erhält man die Erscheinungen, wenn man der aussen zurückgetriebenen gleichnamigen Electricität die Ableitung durch den Finger oder durch einen Draht ermöglicht. Alsdann zeigen sich alle gleich zu besprechenden Erscheinungen, namentlich auch die charakteristischen Lichterscheinungen, viel schöner. In Bezug auf die so hervorgerufenen Lichterscheinungen der Barometerröhren darf ich übrigens daran erinnern, dass für das Studium des electrischen Lichtes schon vor fast 20 Jahren Hr. Gassiot²⁾ evacuirt Röhren ohne hineingehende Drähte, sondern nur mit äusseren Stanniolbelegungen angewandt hat.

Die an den Barometern gemachten Beobachtungen sind nun folgende:

1) Da die engste benutzte Barometerröhre noch einen Durchmesser von circa 5^{mm} hatte, so war ein ausgesprochenes Steigen des Quecksilbers, wie in den capillaren Röhrchen, nicht zu erwarten. Der entsprechende Effect kam daher in bleibenden Kuppenabflachungen und in einem gewissen Kleben des Quecksilbers an den Glaswänden zum Vorschein. Das beides ergab sowohl negative wie positive Electrisirung. Nur kräftiges Erschüttern vermochte wieder bessere Kuppenverhältnisse herzustellen. In der deutlichsten Weise hat sich ein paar mal die Bedeutung der Haftstellen des Glases ergeben dort, wo länger die electrisirte Quecksilberoberfläche gestanden hatte. Es war nämlich in diesen Fällen zwischen zwei Beobachtungstagen der Barometerstand stark gesunken, bis zu

1) Siehe Riess in Pogg. Ann. Jubelbd. p. 381.

2) Man sehe Plücker in Pogg. Ann. CVII. p. 177.

9^{mm}, und doch hatte sich das Quecksilber in der electricirten Röhre gehalten und war nur durch heftigstes Erschüttern herunterzubringen; bei dem tieferen Stande zeigte es sich alsdann wieder durchaus beweglich.

2) Nach sehr langer (abwechselnd positiver und negativer) Wirkung war auch in Barometerröhren eine Corrodierung des Glases, resp. ein schmutziger Quecksilberansatz am Glase zu erzielen.

Diese beiden Punkte setzen es also ausser Zweifel, dass das Glas durch die vom Quecksilber aus übertretenden electricischen Ladungen angegriffen wird. Für electricische Ladungen der sogenannten Wasserhämmer, die in ähnlicher Art mit der Holtz'schen Maschine hergestellt wurden, hat übrigens schon Hr. Lommel¹⁾ gefunden, dass sie das Natron des Glases zur Lösung bringen.

3) Während in dem Bisherigen die Versuche nur wenig über den Unterschied einer positiven und negativen Electricirung aussagen konnten, gibt das folgende einen solchen Unterschied in der bemerkenswerthesten Weise an. Für die Dauer des Electricirens einer aussen abgeleiteten Barometerröhre zeigt sich nämlich bei positiver Ladung eine äusserst lebhafte Siedebewegung an der Quecksilberkuppe und fliegen dabei häufig hellleuchtende glühende Quecksilbertheilchen zu der überstehenden benachbarten Glaswand hin. Bei negativer Ladung tritt dieser Effect ganz entschieden schwächer auf. Das verdampfte Quecksilber sammelt sich häufig in Tröpfchen, und zwar mitunter bis zu erheblicher Entfernung von der Kuppe, an den Glaswänden wieder an. Nach längerem Gebrauch einer Röhre, wodurch also verhältnissmässig viel Bestandtheile des Glases vom Quecksilber aufgenommen sind, schwächt sich diese Wirkung allmählich ab.

Man hat hier also zuvörderst den augenfälligsten Beweis für die starke Verminderung der Quecksilbercohesion durch electricische Ladungen vor sich, die sogar zu der

1) Pogg. Ann. CXLI. p. 464.

lebhaftesten Dampfbildung führt.¹⁾ Und ferner ist hier wiederum dieselbe hauptsächlich von der positiven Electricität ausgehende Verdampfungswirkung dem Quecksilber gegenüber beobachtet, die ich bei ganz anderer Gelegenheit schon einmal fand, als ich nämlich das nach Art des Voltabogens erfolgende Durchfliessen schwacher galvanischer Ströme durch erhitzten Quecksilberdampf constatirte.²⁾ Die gegenwärtigen Versuche sind also wohl geeignet, auf die damaligen Versuche, welche die bedeutsame Frage nach der Leitungsfähigkeit von Metaldämpfen für galvanische Ströme betrafen, ein weiteres Licht zu werfen.

Im Zusammenhange mit der reichlicheren Dampfbildung für positive Ladung steht es nun jedenfalls, dass wiederholt in den Barometerröhren während einer positiven Electrisirung sich eine Tendenz zum Fallen des Quecksilbers, d. h. zur Volumvergrößerung des Vacuums zeigte. Nach Aufhören der Electrisirung wurde das wieder rückgängig gemacht. Ich habe ja auch früher bei der galvanischen Leitung von Quecksilberdämpfen das Anstreben solcher Volumvergrößerungen des Dampfraumes beobachtet.³⁾

Die eigentliche Erklärung dieses polaren Gegensatzes bietet übrigens keine Schwierigkeit mehr, wenn man die Annahme auch hier macht, welche ich in einem kürzlich veröffentlichten Aufsätze⁴⁾ als im allgemeinen höchst wahrscheinlich hervorgehoben habe und für fundamental bedeutungsvoll halte. Nach derselben soll an allen Unterbrechungsstellen einer eigentlichen Leitung eine leichtere Beweglichkeit der negativen Electricität bestehen. Die positive Electricität sammelt sich somit in dem augenblicklich behandelten Falle an der Quecksilberoberfläche bis zu einem grösseren Potentialwerthe an und zerreisst deshalb

1) Man sehe auch den Versuch Faraday's in dessen Exp. Unters. üb. Electr. 1597. Pogg. Ann. XLVIII. p. 453.

2) Pogg. Ann. CLI. p. 371.

3) l. c. p. 372.

4) Pogg. Ann. CLIX. p. 568.

beim endlichen Austritte die Quecksilbermasse in viel lebhafterer Weise (analog der vorwiegend positiven Zerstäubung im Voltabogen).

4) Zuletzt sind als sehr bezeichnend für die Verhältnisse die Lichterscheinungen in den aussen abgeleiteten Barometerröhren zu erwähnen. Leitet man am oberen Ende der Röhren ab, so zeigt sich bei positiver Electrisirung unter lebhafter Quecksilberverdampfung ein durch das ganze Innere des Vacuums gleichmässig ausgebildetes blaugrünes Licht, welches spectroscopisch untersucht sich als Quecksilberlicht mit vielen charakteristischen Linien ausweist. Ausserdem ist unten am Glase gerade über der Quecksilberkuppe ein gelbgrünes Fluorescenzlicht des Glases zu sehen, welches im Spectroscopie als ziemlich continuirliches Licht vom Rothen bis ins Blaue sich über das Quecksilberspectrum legt. Für negative Electrisirung mit geringerer Quecksilberverdampfung ist das blaugrüne Quecksilberlicht im Innern des Vacuums weniger regelmässig cylindrisch ausgebildet. Dagegen tritt das gelbgrüne Fluorescenzlicht in ungemeiner Helligkeit von der oberen Ableitungsstelle aus durch einen grösseren Theil der Röhre hindurch, oft bis zur Hälfte dieselbe einnehmend, auf. Unten über der Quecksilberkuppe kommt es kaum zum Vorschein. Dass in beiden Fällen das blaugrüne Licht wirklich dem Quecksilber angehört, wurde durch directe Vergleichung mit einem anderen barometerähnlichen Rohre constatirt, in welches oben ein Platindraht eingeschmolzen war und wodurch man den nicht mehr in Funkenentladung zwischen den Polen der Maschine übergehenden Strom derselben einfach ganz ableitete.¹⁾ Beachtenswerth ist hierbei, dass für diesen leicht abgeleiteten Strom die Siedebewegung des Quecksilbers eine geringere ist, als bei den eigentlichen Barometern; es steht das im Einklang mit der in der vorigen Nummer gegebenen Erklärung.

1) Auf diese Weise hat schon Humphry Davy (Gilb. Ann. LXXII. p. 363) das Quecksilberlicht in einer Barometerröhre beobachtet, aber natürlich nicht spectroscopisch analysirt.

Ausser dem Quecksilberlicht und dem mehr continuirlichen Fluorescenzlicht des Glases wurde, wenn die Quecksilberkuppe an neuen Glasstellen anlag, namentlich bei negativer Ladung in der unteren dem Quecksilber angrenzenden Partie sehr deutlich die Natriumlinie beobachtet. Bei längerem Gebrauche derselben Glasstelle schwächte sich dieselbe allmählich ab. Auch der ganze polare Unterschied im Lichte trat etwas weniger ausgeprägt hervor, ohne indessen je aufzuhören, durchaus deutlich zu sein, wenn eine Barometerröhre sehr lange benutzt war und damit dem Früheren gemäss auch die Quecksilberverdampfung eine weniger intensive geworden war.

Das Auftreten der Natriumlinie ist zunächst ein schlagender Beweis für die stattfindende Zersetzung des Glases.

Der übrige Gegensatz im Lichte für die beiden Electricitätsarten erklärt sich selbst zuvörderst aus dem Satze von der leichteren Beweglichkeit der negativen Electricität. Diese Electricität tritt ohne Schwierigkeit aus dem Quecksilber auf das Glas und an vorhandene Quecksilberdampftheilchen und ist ohne weiteres in grösster Intensität den Ableitungsstellen gegenüber geführt. Das lebhafte Fluorescenzlicht des Glases daselbst ist durch die Intensität der Ladung an diesen Stellen bedingt. Die positive Electricität dagegen tritt viel schwerer aus der Quecksilberkuppe hervor und zeigt sich deshalb in grosser Intensität auf dem Glase nur in der Nähe der Kuppe, so dass dort das Fluorescenzlicht, jedoch in schwächerer Ausbildung, entsteht.

Auf der anderen Seite ist es aber auch durch diese gegensätzlichen Lichterscheinungen in der deutlichsten Weise erklärt, warum bei den Electrisirungen von Quecksilber in Glasröhren die positive Electricität das Glas an den Grenzen des Quecksilbers am meisten angreift. Man hat also für die Capillarerscheinungen von Seiten der Glaszersetzung denselben Unterschied beider Electricitätsarten

im Spiele, wie von Seiten der etwa noch stattfindenden Quecksilberoxydation. Das ist für die Erklärung aller früheren Versuche von entscheidender Bedeutung.

Die beiden letzten Nummern haben auf das bestimmteste dargelegt, wie sehr der Leitungscharakter von Quecksilberdampf zugegeben werden muss. Insofern können die gegenwärtigen Erfahrungen nur als eine Bestätigung der oben bereits erwähnten, welche ich für galvanische Ströme früher machte,¹⁾ angesehen werden. An dieser Stelle möchte ich übrigens zu einer noch weiteren Bestätigung einige Versuche anführen, die ich nach Art meiner ersten Beobachtungen über Bewegungserscheinungen an electricisirten Quecksilberoberflächen machte. Ich brachte nämlich mit Quecksilber gefüllte flache Schalen während des Electricisirens durch Erhitzung allmählich zum Sieden. Die früher beschriebenen Ringerscheinungen zeigten sich dann fortdauernd, bis das erste Sieden begann. Sobald dieses aber stattfand, hörten die Ringerscheinungen auf und ging gleichzeitig keine Entladung zwischen den nur mässig getrennten Polen der Holtz'schen Maschine mehr vor sich, sondern wurde von den aufsteigenden Quecksilberdämpfen die ganze Electricität ohne weiteres abgeleitet. Der ganze Effect, auch namentlich das Aufhören der Ringerscheinungen, war derselbe, als wenn man in eine Quecksilberschale bei gewöhnlicher Temperatur einen ableitenden Draht senkt.

§. 8.

Ich komme schliesslich zu einer Abtheilung von Versuchen, die den Zweck hatten, die Stellung der vorliegenden Beobachtungen zu den bekannten, bereits im Anfange des §. 4 erwähnten Bewegungserscheinungen zu präcisiren, welche man durch electrolytische Wirkung eines galvanischen Stromes am Quecksilber erhalten kann. Diese schon alten Erfahrungen sind ganz kürzlich noch-

1) Pogg. Ann. CLI. p. 350.

mals von Hrn. Sabine¹⁾ bestätigt und noch eingehender erklärt worden.

Der einfachste für den gegenwärtigen Zweck heranzuziehende Versuch dieser Art würde der sein, dass in einer engen horizontalen Glasröhre Quecksilber zwischen beiderseits angrenzendem saurem Wasser eingeschlossen zum negativen Pole wandert, wenn ein galvanischer Strom hindurchgeleitet wird. Dem entsprechend habe ich sehr viele Versuche in folgender Art gemacht. In einem horizontal liegenden capillaren Röhrchen von Glas befand sich ein Quecksilberfaden, jedoch ohne angrenzendes Wasser; eine gewisse Strecke von ihm entfernt endete der die Electricitätszuführung vermittelnde Platindraht. Die Electrisirung geschah in gewohnter Weise mit der Holtz'schen Maschine unter gleichzeitiger Ableitung eines Poles derselben.

Hierbei wurde für negative Ladung das Quecksilber lebhaft vom Platindraht angezogen; für positive Ladung fand meistens, aber nicht immer, Abstossung statt, die jedoch durchweg viel weniger lebhaft war, als die umgekehrte Anziehung. Das alles ist in vergleichender Art bei ganz gleichen, jedesmal neuen Röhrchen constatirt. Dem Sinne nach findet also dasselbe statt, wie bei den ausschliesslich für electrolytisch gehaltenen Quecksilberbewegungen, aber mit dem beachtenswerthen Unterschiede in der Stärke der Wirkung für entgegengesetzte Electricitäten.

Eine Erklärung des vorliegenden Falles ist durch das Frühere ohne weiteres gegeben. Man hat hier, wo an beiden Enden des Quecksilbers gleiche Querschnitte vorliegen, von den allgemein wirkenden Umständen nur mehr die definitiven Veränderungen des Quecksilbers und des Glases an beiden Enden zu berücksichtigen. Für die Glasveränderungen aber ist daran zu denken, dass jedenfalls eine sehr kräftige electrische Strömung zwischen dem Ende

1) Phil. mag. (5) II. p. 488.

des Platindrahtes und dem zugewandten Quecksilberende stattfindet. Dieselbe ist im Dunkeln durchweg durch eine auf der genannten Strecke auftretende electriche Lichterscheinung (im Wesentlichen violettes Luftlicht) manifestirt, die aber, dem im §. 7 Gesagten entsprechend, nur bei negativer Ladung sicher den ganzen fraglichen Röhrentheil ausfüllt, während sie bei positiver Ladung sich mehr auf die Nähe des Platindrahtes beschränkt. Das abgewandte Quecksilberende bekommt dagegen nur für die intensivsten Ladungen gelegentlich schwache Lichterscheinungen.

Alles zusammengekommen hat man also bei negativer Ladung an der dem Drahte zugewandten Quecksilberseite das stärkste Angreifen des Glases und ebenso die Oxydation des Quecksilbers vor sich. Bei positiver Ladung findet die Quecksilberoxydation auf der abgewandten Seite statt, während keinesfalls mit Bestimmtheit dort der stärkste Angriff auf das Glas erfolgt. In Bezug auf das letztere ist vielleicht nach allem Gesagten überhaupt kein grosser Unterschied zwischen beiden Quecksilberenden anzunehmen, da wenigstens der Umstand, dass die Lichterscheinung bei positiver Ladung in der Regel nicht bis an das Quecksilber reicht, auch die zugewandte Seite wohl nicht als besonders bevorzugt erscheinen lässt. Dieser Unsicherheit gemäss fällt auch der Bewegungseffect bei positiver Ladung mit einer geringeren Sicherheit aus, als bei negativer Ladung, welche ihn in ihrem Sinne mit grösster Bestimmtheit zeigt.

Zur Erläuterung und Bestätigung des Gesagten führe ich noch folgendes an, was sich bei diesen Versuchen ergeben hat:

- 1) Es gehören zu den Bewegungserscheinungen mehr capillare Röhren; in weiten Röhren konnte ich nichts beobachten.
- 2) Wenn die Röhren jedoch zu eng sind, so kann der Erfolg wiederum beeinträchtigt werden durch zu schnelle

Ausbildung von Haftstellen und Quecksilberansatz, die in vielen Fällen an beiden Quecksilberenden auftrat.

3) Durch blosse electrostatische Fernwirkungen lassen sich die Bewegungen nicht erklären. Um das nachzuweisen, habe ich in besonderer Art von einer Electrismethode Gebrauch gemacht, die ich überhaupt mehrfach anwandte. Dieselbe besteht darin, dass der electrificirende Draht nicht in die Röhre hineingesteckt, sondern schraubenförmig um die Röhre herumgewickelt wird (übrigens ebenso, wie bei den gewöhnlichen Versuchen, entfernt von dem Quecksilberfaden). Es findet hier durch Influenz gerade, wie bei den aussen abgeleiteten Barometern, eine mit dem zugeführten Electricitätsstrom gleichnamige Strömung im Innern der Röhre statt, und man erhält also dieselben Erscheinungen, wie wenn man den Draht in die Röhren steckt. Für den augenblicklich besprochenen Zweck wurde die umgewickelte Drahtschraube von so grossem Querschnitt genommen, dass sich noch eine weitere concentrische Glasröhre um die capillare Röhre herum innerhalb der Schraube anbringen liess. In diesem Falle, wo die gleichnamige Electricitätsströmung wesentlich auf der inneren Fläche der weiteren Röhre vor sich geht, waren keine Quecksilberbewegungen in der capillaren Röhre zu beobachten. Legte man dagegen dieselbe Schraube direct um die capillare Röhre, so dass Berührung in einigen Punkten stattfand, so zeigten sich wieder die gewohnten Bewegungserscheinungen. Dieselben sind also an die längs des Glases und des Quecksilbers vor sich gehenden Ladungen, resp. Strömungen gebunden, die in diesem zweiten Falle natürlich auch im Inneren der capillaren Röhre verliefen.

4) Ganz kurze Quecksilberfäden zeigen die Bewegungserscheinungen weniger lebhaft, als längere.

Nach all diesem wirken in den horizontalen Capillarröhrchen also dieselben Ursachen für die Quecksilberbewegungen ein, wie in den früher besprochenen verticalen

Capillarröhren. Es ist namentlich auch hier eine Veränderung des Glases im Spiele.

Ich habe auch einige male in derselben Art die Bewegungen von Quecksilberfäden, die beiderseits an Wasserschichten grenzten, in horizontalen Capillarröhren untersucht. Dieselben sind durchaus nicht immer lebhafter, als die Bewegungen blosser Quecksilberfäden, sondern im Ganzen etwa von ähnlicher Stärke. Günstig wirkt die Gegenwart von Wasserschichten ein durch gesteigerte Oxydationsmöglichkeit und durch eine gewisse Verhinderung der zu schnellen Ausbildung von Haftstellen. Dagegen ist die grössere Reibung namentlich bei längeren Wasserschichten für die Beweglichkeit ungünstig. Uebrigens zeigte sich im Ganzen auch bei diesen mit Wasserschichten ausgeführten Versuchen die negative Anziehung lebhafter, als die positive Abstossung.

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Daniel¹⁾ bei Wiederholung der mehrfach erwähnten Versuche über electrolytische Quecksilberbewegungen im galvanischen Strome auch solche Versuche mit hoch gespannten Inductionsströmen angestellt und dabei eine entschiedene Mehrwirkung gefunden gegenüber den für die Erzeugung derselben Inductionsströme benutzten primären galvanischen Strömen. Das ist ein deutlicher Beweis, dass bei Strömungen hoher Spannung die Electrolyse des Wassers nicht die einzige Ursache der Bewegungen ist. Die Kritik, welche den galvanischen Versuchen des Hrn. Daniel ihren richtigen Platz anwies, hat diesen letzteren Punkt unbeachtet gelassen.²⁾

Ich erkenne nun vollkommen an, dass meine mit starken electricen Ladungen ausgeführten Versuche ganz andere Verhältnisse darbieten, als die Versuche mit galvanischen Strömen. Indessen dürfte man hier doch vielleicht an gewisse Uebergänge des einen Gebietes von Er-

1) C. R. LXIV. p. 599.

2) Man sehe Quincke in Pogg. Ann. CXXXI. p. 150; Wiedemann Galv. 2. Aufl. I. §. 370.

scheinungen zu dem anderen denken. Ich habe ja auch dieselben Quecksilberverdampfungen, die sich jetzt in stark geladenen Barometern zeigten, früher für schwache galvanische Ströme gefunden, allerdings, wenn bei letzteren das Quecksilber hoch erhitzt war.

Endlich ist noch eines Versuches von Hrn. Poggen-dorff¹⁾ zu erwähnen, welcher zwar nicht unter die Capillarversuche gehört, aber zu den in §. 7 behandelten Verhältnissen in gewisser Beziehung zu stehen scheint. Hr. Poggen-dorff fand in einer geräumigen evacuirten Glasröhre mit beider-seits eingeschmolzenen Platindrähten eine lebhafte Bewegung einer eingeschlossenen Quecksilbermasse zum positiven Pole hin, wenn der Strom einer Holtz'schen Maschine durch die Röhre geführt wurde. Die Bewegungsrichtung des Quecksilbers ist hier also die umgekehrte, als bei meinen vorhin beschriebenen Capillarversuchen. Als wahrscheinliche Erklärung der Erscheinung nimmt Hr. Poggen-dorff an, dass das Quecksilber durch Contact mit dem Glase negativ electricisch gemacht, einfach vom positiven Pole angezogen und vom negativen abgestossen werde. Wenn diese Erklärung ganz ausreichend wäre, so dürfte es vielleicht befremdlich erscheinen, dass in meinen capillaren Horizontalröhren, wo die Contactelectricität jedenfalls viel dichter auftrat und wo doch auch eine hohe Beweglichkeit der Quecksilberfäden vorhanden war, gar kein Einfluss dieser Art zu sehen war.

Ich möchte dem gegenüber auf die Möglichkeit hinweisen, dass hier der durch die electricische Ladung gebildete Quecksilberdampf, wie ihn meine Barometer zeigten, eine Rolle spielen könnte. Auf eine solche Verdampfung deuteten bei den Versuchen Hrn. Poggen-dorff's vielleicht auch die oscillatorischen Bewegungen hin, welche sich an der Quecksilberoberfläche wahrnehmen liessen. Findet dieselbe statt, so muss sie dem oben Gesagten gemäss an dem dem negativen Pole zugewandten Quecksilberende intensiver sein, als an dem anderen Ende, da ersteres

1) Pogg. Ann. CXXXI p. 635.

natürlich durchweg positiv und letzteres negativ geladen sein wird, wie es ja auch die von Hrn. Poggendorff beobachteten electrischen Lichterscheinungen in der Röhre deutlich genug anzeigen. Dadurch würde sich also wesentlich nach dem Raume der Röhre hin, welcher zwischen Quecksilber und negativer Electrode liegt, eine Dampfansammlung vor dem Quecksilber ergeben. Während dann der positive Platindraht ziemlich ungehindert das ihm zugewandte negative Quecksilberende anziehen könnte, würde auf der anderen Quecksilberseite der sich bildende Dampf nicht nur die Anziehung des negativen Platindrahtes verhindern, sondern auch nach rückwärts drückend auf das flüssige Quecksilber im entgegengesetzten Sinne einen Bewegungsimpuls ausüben können, wie ja auch in meinen Barometerröhren Andeutungen solcher Druckwirkungen bei positiver Ladung gegeben waren. Die Bewegungserscheinung hätte danach eine gewisse Aehnlichkeit mit der des electrischen Spitzenrades.¹⁾

Es würde hiermit zugleich die Bedeutung, welche der Grad der Evacuierung der Röhre für das Gelingen des Versuches hat, ohne weiteres gegeben sein, da auch in den Barometern die Zulassung einer minimalen Menge von Luft oder auch von Wasserstoff die Siedebewegung erheblich abschwächt.

§. 9.

Zum Schlusse erlaube ich mir die wichtigsten durch die vorliegende Untersuchung theils gefundenen, theils bestätigten Punkte nochmals kurz folgendermaassen zusammenzufassen.

1) Starke electrische Ladungen vermindern derartig mehr die Quecksilbercohesion, als die Adhäsion zwischen Quecksilber und Glas, dass die capillare Depression des Quecksilbers in Glasröhren hierdurch verkleinert wird.

2) Bei starken, namentlich positiven Ladungen von Quecksilber in Glasgefäßen, die an der Luft stehen, resp.

1) Man sehe Riess: Reibungselectricität II. p. 153.

bei dem gleichzeitig stattfindenden Austritt positiver Electricität in die Umgebungen findet eine Oxydation des Quecksilbers statt, insbesondere auch durch hygroskopisch haftendes Wasser. Der Austritt negativer Electricität kann desoxydirend wirken.

3) Durch den Uebertritt starker, namentlich positiver electrischer Ladungen aus Quecksilber auf Glas wird das Glas zersetzt.

4) Die drei vorigen Punkte bedingen, zusammen wirkend, die beobachtete Verminderung der Quecksilberdepression in capillaren Glasröhrchen durch starke, namentlich positive Ladungen.

5) Aus stark geladenen Conductoren tritt die negative Electricität bei kleinerem Potential aus, als die positive.

6) Electriche Ladungen von Quecksilberflächen streben eine Verdampfung des Quecksilbers an und zwar thun das ganz vorwiegend positive Ladungen.

7) Der Quecksilberdampf ist ein relativ sehr guter Leiter der Electricität.

Darmstadt, den 5. Januar 1877.

VI. *Ueber Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz in metallisch leitenden Körpern; von Ferdinand Braun.*

In einem früheren Aufsätze (Pogg. Ann. CLIII. p. 556) habe ich Mittheilung gemacht über eine Reihe von Erscheinungen, welche ich vorzugsweise an metallisch leitenden Schwefelmetallen gefunden hatte und in ihrer Gesamtheit dahin zusammenfassen konnte, dass der galvanische Widerstand dieser Körper im allgemeinen abhängig erscheine von Richtung, Intensität und Dauer des Stromes.