VIII. *Bemerkungen über einige neuere electrocapillare Versuche; von G. Lippmann.*

1. Die electrocapillaren Versuche, die ich in Pogg. Ann. für 1873 veröffentlicht, und deren Resultate seitdem in den Beobachtungen anderer eine Bestätigung gefunden haben, sind neulich von Hrn. L. Grätz¹⁾ wiederholt worden, aber mit negativem Erfolg, indem die von ihm erhaltenen Depressionen unregelmässig verlaufen. Diese Unregelmässigkeiten rühren von einer Fehlerquelle her, die der Hr. Verfasser übersehen zu haben scheint, obgleich ich dieselbe nicht allein vermieden, sondern schon im voraus bezeichnet und hervorgehoben hatte.²⁾ Bekanntlich muss bei allen Capillaritätsmessungen nach der Röhrenmethode für vollständige Benetzung der Glaswand gesorgt werden, damit der Randwinkel constant gleich Null bleibe. Diese nothwendige Bedingung der vollständigen Benetzung hat Hr. Grätz nicht hinreichend beachtet. Es müsste folglich jede der von ihm erhaltenen Depressionen mit dem Cosinus des gleichzeitig stattfindenden Randwinkels dividirt werden, dann würden die so erhaltenen Quotienten der Capillarconstante proportional sein, während Hr. Grätz die Depressionen selbst als Maass dieser Constante nimmt. — Deswegen habe ich concentrirte Schwefelsäure angewendet ($\frac{1}{11}$ bis $\frac{1}{8}$ Vol. Säure, also bis fast $\frac{1}{4}$ Gewicht SO_4H_2) weil nur starke Säure das Glas sicher benetzt. — Bei der Füllung seines Apparates erwähnt zwar Hr. Grätz, er habe durch einmalige Senkung des Quecksilbers für Benetzung der Glaswand gesorgt; von Benetzung, wie von Concentration der Säure wird weiter nichts gesagt. Dass hier die Fehlerquelle liege, dass man es mit unregelmässiger Benetzung und nicht mit Variationen der Capillarconstante zu thun habe, schliesse ich übrigens nicht aus dem Schweigen des Hrn. Verfassers über diesen Punkt, sondern aus dem Gange der von ihm ganz richtig beschriebenen Unregelmässigkeiten. Ich werde dies jetzt etwas mehr im einzelnen zeigen.

1) Beiblätter 3. p. 633. 1879.

2) Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) 5. p. 494. 1875.

Hr. Grätz beobachtet erstens, dass der Werth von M_0 (i. e. der Depression, wenn die electromotorische Kraft der Polarisation am Meniscus p gleich Null ist) jedesmal grösser ausfällt, wenn unmittelbar vorher ein anderer Werth von M , also eine grössere Depression beobachtet worden ist. Der Grund hiervon ist einfach: während der tieferen Depression dringt die verdünnte Säure tiefer in die Glasröhre, benetzt also dieselbe um eine Strecke tiefer; kehrt man nun zu $p=0$ zurück, so steigt der Meniscus wieder in die Höhe und trifft die neulich benetzte Glaswand; wegen der frischeren Benetzung ist nun aber der Randwinkel daselbst näher an Null, also kleiner geworden, daher ist die Depression grösser als vorher. Dieselbe Nachwirkung und folglich dieselbe Erscheinung könnte man durch einfaches Saugen statt auf electrischem Wege erzielen. Aus demselben Grunde findet man, dass der Stand einer Capillarsäule destillirten Wassers an der Luft durch blosses Saugen höher wird, wenn die Benetzung zuvor keine genügende war.

Was von M_0 eben gesagt worden, gilt ohne Weiteres von der Depression M , welche für irgend einen beliebig gegebenen Werth von p beobachtet wird. Die Capillarconstante hat jedesmal einen entsprechenden, völlig unveränderlichen Werth; die Depression aber ist veränderlich, weil die Benetzung durch jede Bewegung des Schwefelsäurefadens nach unten erneuert und verbessert wird. Je tiefer, häufiger und länger dauernd die erzeugten Depressionen gewesen sind, um so tiefer, bemerkt Hr. Grätz, fallen die folgenden Werthe von M_0 und M aus; diese Umstände verbessern sämmtlich die Benetzung. Am deutlichsten ist die Wirkung der Bewegung in der längsten der Beobachtungsreihen zu bemerken¹⁾; hier wird die Grenze der Benetzung immer weiter nach unten verrückt; die Werthe von M_0 wachsen beständig bis zu 911; die Werthe von M wachsen ebenfalls aus demselben Grunde. Da die Bewegungen durch zuerst wachsende, dann abnehmende Polarisationen hervorgebracht worden sind, meint der Hr. Verfasser, dass auch abnehmende Polarisationen

1) Beiblätter 3. p. 635. 1879.

wachsende Werthe der Depression bedingen. Die in dieser Reihe enthaltenen Zahlen zeigen nur, dass die Benetzung sich durch die Versuche selbst immer weiter nach unten erstreckt hat, und dass bei correcter Manipulation, i. e. bei einer von Anfang an maximalen Benetzung, sämtliche Depressionen grösser als jene Zahl 911 ausgefallen wären.

Weiter macht Hr. Grätz die Bemerkung, dass, wenn man den Stand des Meniscus ohne sonstige Manipulation beobachtet, man denselben langsam in die Höhe steigen sieht, zuweilen continuirlich, zuweilen aber auch ruckweise. Die Beobachtung ist ganz richtig; jedesmal, wo ein Stück des Randes der an der Glaswand haftenden, sich mit der Zeit ab- und zerreisenden Wasserschicht den Meniscus erreicht, findet eine locale Veränderung des Randwinkels und folglich eine plötzliche Veränderung der Depression statt. Jene ruckweise Bewegung steht aber mit der von Hrn. Grätz angenommenen Erklärung wenig in Einklang: die Diffusion ist ja kein ruckweiser Vorgang.

Die von Hrn. Grätz angenommene Wasserstoffhypothese scheint mir geeignet, auf die Existenz eines electrocapillaren Gesetzes direct schliessen zu lassen, vorausgesetzt, dass man auf eine andere Weise davon Gebrauch macht, als es Hr. Grätz gethan. — Nimmt man nämlich an, dass die electromotorische Kraft durch die Menge des an der Oberfläche haftenden Wasserstoffs bedingt ist; dass andererseits die Capillarconstante ebenfalls eine Function jener Wasserstoffmenge ist, so scheint der Schluss gerechtfertigt, dass beide Grössen, electromotorische Kraft und Capillarconstante, im Versuche als Functionen voneinander erscheinen müssen, weil beide Grössen Functionen derselben Variabel sind, nämlich der Wasserstoffmenge. Die Diffusion dürfte unter Umständen die Werthe dieser letzteren Grösse abändern, aber den genannten Zusammenhang nicht stören; freilich ist ein Zusammenhang nur zwischen den gleichzeitigen Werthen denkbar; dass die Capillarconstante von dem sonstigen Zustande, den die Fläche etwa eine Stunde früher oder später annimmt, abhängen sollte, wie der Hr. Verfasser das anzunehmen scheint, ist a priori kaum wahrscheinlich.

Statt jener Wasserstoffschicht kann man sich übrigens mit demselben Erfolg irgend einen Vorgang denken (Umlagerung der Theilchen etc.), welcher gleichzeitig die electrischen und capillaren Eigenschaften der Oberfläche bestimmen würde. Gegen die Wasserstoffhypothese sind anderweitige Einwände zu erheben, auf deren Discussion ich aber vorläufig nicht weiter eingehen will. Es handelt sich nämlich nicht um die Erklärung, sondern um die Existenz einer Thatsache. Was ich behauptet habe, und zwar mit möglichstem Nachdruck, ist, dass sich unter den angegebenen Umständen ein Quecksilbermeniscus immer wieder genau auf demselben Theilstriche einstellt. Diese Thatsache, welche von Hrn. Grätz wie früher von Hrn. G. Quincke bestritten worden ist, lässt sich nicht durch die Theorie, sondern nur durch exacte Beobachtung constatiren.

Der Unterschied zwischen unseren Versuchen rührt auch nicht von dem Umstande her, wie es Hr. Grätz vermuthet, dass ich durch Bewegen oder Herauspressen des Quecksilbers dessen Oberfläche jedesmal erneuert hätte. Das Herauspritzen habe ich sorgfältig vermieden und übrigens zum Theil mit demselben Apparate gearbeitet wie der Hr. Verfasser, nur mit guter Benetzung.

2. Im Jahre 1874 hat Hr. G. Quincke¹⁾ über denselben Gegenstand eine ausgedehnte Untersuchung veröffentlicht, die ich mir erlauben möchte, bei dieser Gelegenheit theilweise zu besprechen.

Zuerst behandelt der Hr. Verfasser die von mir aufgestellte Beziehung zwischen der Capillarconstante und dem an derselben Quecksilberfläche stattfindenden Werthe p der *E. K. P.* (electromotorischen Kraft der Polarisation). Dazu sollte also p bestimmt, und gleichzeitig die Capillarconstante auf ihre Constanz und ihren Werth geprüft werden. Erstere Aufgabe aber, die Bestimmung von p , hat Hr. Quincke nicht erfüllt, sondern er hat an die Stelle von p eine andere, oder vielmehr verschiedene andere complicirtere Grössen bestimmt. In seiner ersten Versuchsreihe (p. 193

1) Quincke, Pogg. Ann. **153**. p. 161. 1874.

bis 195) leitet er den Strom einer mehr oder weniger kräftigen Säule durch ein Quecksilbervoltameter und verbindet zugleich die beiden Quecksilberelectroden mit den Polen eines graduirten Quadrantenelectrometers. Auf diese Weise werden die in der Tabelle XIV p. 195 unter der Rubrik „Electromotorische Kraft“ aufgezeichneten Zahlen erhalten, Zahlen, welche bis zu dem Werthe 708,4 (1 Daniell = 100) aufsteigen, also bis zu sieben Daniell! — ein unmöglicher Werth für die *E. K. P.* an Quecksilber. In der That erhellt aus der gebrauchten Methode, dass sich jene electromotorische Kraft aus drei Theilen zusammensetzt; es entsteht 1) am Meniscus die *E. K. P. p*, 2) an der breiten Quecksilberelectrode die *E. K. P. p'*, und 3) während des Stromdurchganges findet das Ohm'sche Potentialgefälle $X = \frac{W}{W + w} E$ statt, wobei *E* die electromotorische Kraft der benutzten Säule, *W* den Widerstand des Voltameters und *w* den der übrigen Schliessung bedeutet. Hr. Quincke hat also die Summe $p + p' + X$ gemessen, während *p* allein zu bestimmen war. Denn von *p* allein hängt die Capillarconstante am Meniscus ab; von der *E. K. P. p'*, welche an der anderen Electrode stattfindet, hängt die Capillarconstante daselbst ab. Endlich kommt *X* als völlig fremdes Element hinzu, welches übrigens in den weiteren Versuchen des Hrn. Verfassers wegfällt. Da dieser Theil *X* mit *E* proportional ist, so hätte durch Benutzung kräftigerer Säulen der Hr. Verfasser electromotorische Kräfte bis zu jeder beliebigen Grösse erreichen und in seine Tabelle einführen können.

In den nächstfolgenden Versuchen fällt der Ausdruck *X* weg, da hier electromotorische Kräfte nur bis zu einem Daniell benutzt werden, und also jedesmal electrisches Gleichgewicht sich herstellt. Aber auch hier entsteht die *E. K. P. p'* an der grossen Electrode, sodass hier $p + p'$ anstatt *p* bestimmt wird. Die grosse Electrode polarisirt sich dadurch, dass der Meniscus als Anode sowohl wie als Kathode gedient hat, was nicht hätte sein dürfen. Als Kathode nämlich erreicht der Meniscus electromotorische Kräfte, deren

Maximum über einem Daniell liegt, die also genügen, um den Strom zu hemmen, ehe die andere, zu diesem Zwecke von mir unendlich gross gewählte Electrode merklich polarisirt ist. Hr. Quincke hat zwar jene grosse Electrode beibehalten, leider aber den Versuch dahin variirt, dass er den Meniscus auch als Anode gebraucht hat. Nun erreicht aber eine Quecksilberanode in Schwefelsäure electromotorische Kräfte, deren Maximum sehr gering ist; wird dieses überschritten, so geht der Strom weiter hindurch und polarisirt auch die grosse Electrode; so entsteht jene *E. K. P. p'* , welche sämtliche Bestimmungen von *p* illusorisch macht. Dass Hr. Quincke das Wachsen der Capillarconstante mit *p* dennoch beobachten konnte, war nur dadurch möglich, dass die Werthe von *p'* nicht allzugross ausgefallen sind; dass aber jenes Wachsen ein sehr regelmässiges ist, wie ich behauptet hatte, musste ihm nothwendig entgehen.

Ich gehe nun über zu den Versuchen, die derselbe Physiker über mein zweites Gesetz angestellt hat, nach welchem eine durch mechanische Kräfte vergrösserte Quecksilberfläche sich negativ ladet, und positiv, wenn die Fläche sich zusammenzieht. Er hat dieses Gesetz mit denselben Apparaten wie ich geprüft und bestätigt. Zu dem Trichterversuche lieferte Hr. Quincke den interessanten Beitrag, dahin, dass sich derselbe mit gleichem Erfolge wiederholen lässt, einerlei ob man dazu statt der Schwefelsäure andere Säuren benutzt, oder auch Basen oder indifferente Flüssigkeiten, oder endlich reines und kochendes, also gasfreies, destillirtes Wasser, von dem nicht angenommen werden kann, dass es das Quecksilber angreift.¹⁾ Die Prüfung des Proportionalitätsgesetzes zwischen der Oberflächen-

1) Jenachdem die Quecksilberfläche sich ausdehnt oder zusammenzieht, findet der Hr. Verfasser richtig entgegengesetzte Ausschläge am Galvanometer, und im ersteren Falle einen entsprechenden Ausschlag am Electrometer, im zweiten Falle aber nicht. Dies dürfte auf einem Irrthum beruhen, denn hat man einmal entgegengesetzte Galvanometeraus schläge constatirt, so müssen, kraft des Ohm'schen Gesetzes, entgegengesetzte electriche Gefälle an den Enden des Galvanometerdrahtes stattgefunden haben.

vergrösserung und der entladenen Electricitätsmenge hat er aber nicht richtig angestellt, indem er eine Vorsichtsmaassregel zu wenig beachtet, die ich bereits früher angegeben und auch befolgt habe. Die Oberflächenveränderung wird dadurch hervorgebracht, dass man eine Quecksilbersäule in einem Glasrohre um gemessene Strecken hebt oder sinken lässt; nur dürfen jene Strecken nicht so lang sein, dass die Dauer der Entladung merklich gross wird. Es können sich jene Theile der Quecksilberfläche, die an das Glas zu liegen kommen, nur durch die Flüssigkeitsschicht entladen, welche zwischen Quecksilber und Glas liegt. Eine Flüssigkeitsschicht von unmerklicher Dicke bietet einen ungeheuren Widerstand, welcher die Entladung merklich verlangsamen kann, namentlich wenn ihre Länge zugleich eine gewisse Grenze übersteigt. Ist aber die Dauer der Entladung nicht mehr verschwindend klein gegen die Schwingungsdauer der Galvanometernadel, so ist auch der Galvanometerausschlag nicht mehr proportional mit der entladenen Electricitätsmenge; ausserdem wird diese Electricitätsmenge vermindert durch das Sinken der Ladung an der Quecksilberfläche (Verschwinden der *E. K. P.* mit der Zeit.) Der Hr. Verfasser benutzt übergrosse Verschiebungen bis über 90 mm. Seine Tabelle XIII (p. 187) zeigt, dass von den sieben angeführten Versuchen die drei ersten Galvanometerausschläge liefern, die zu klein sind, aber mit abnehmender Verschiebung dem richtigen Werthe sich nähern; die vier letzten, innerhalb deren die Quecksilberfläche um ein Zehnfaches verändert wird, gaben dagegen eine, ich möchte kaum sagen leidliche, aber doch deutliche Bestätigung des von dem Hrn. Verf. negirten Proportionalitätsgesetzes. Um jenen Fehlerquellen zu entgehen, habe ich die Verschiebung auf etwa 25 mm beschränkt und dabei, um doch ein grosses Feld der Variationen zu behalten, auch den Durchmesser des Glasrohres variirt.

Hr. Quincke glaubt sich gegen meine Bemerkung vertheidigen zu müssen, dass man bei zweckmässiger electricischer Schliessung einen vollkommen constanten Werth der Capillarconstante findet, während er, mit grösster Sorgfalt und Rein-

lichkeit arbeitend, aber ohne electriche Schliessung (1870) immer jene Schwankungen der Capillarconstante beobachtet hat, die er als Störungen aufgefasst und durch Einwirkung sogenannter Sonnenstäubchen erklärt.¹⁾ Jene Schwankungen sind aber keine Störungen und Zufälligkeiten; sie sind die regelrechte Aenderung der Capillarconstante, die stattfinden muss, wenn die Grösse der Oberfläche „adiabatisch“ (d.h. ohne electriche Ableitung) verändert wird. Jenachdem die Oberfläche vergrössert oder verkleinert wird, ladet sich dieselbe negativ oder positiv, wie wenn sie als Kathode, resp. als Anode gedient hätte, und infolge dessen wird die Capillarconstante im ersten Falle grösser, im zweiten kleiner. So erscheint auch die Spannung eines gesättigten Dampfes veränderlich, wenn man sein Volumen adiabatisch verändert; nur wenn man durch Ableitung der entwickelten Wärme für die Constanz der Temperatur sorgt, findet man die Spannung constant. Ebenso muss man hier für Constanz der electriche Differenz durch Ableitung vermittelt einer zweckmässigen electriche Schliessung sorgen; dann aber wird die Capillarconstante vollständig constant. — Jene Electricitätsentwicklung ist übrigens keine Hypothese; es ist ja jene oben besprochene electriche Erscheinung, die der Hr. Verfasser so wie ich am Electrometer und Galvanometer constatirt hat.²⁾

1) Quincke, Pogg. Ann. 153. p. 198. 1874.

2) Die Hypothese einer Wasserstoffschicht, welche Hr. Quincke an Stelle der electromotorischen Kraft setzt, habe ich weder gebraucht, noch erwähnt, obgleich Hrn. Quincke's Prioritätsreclamation darauf basirt. Sondern habe ich meine zwei Gesetze direct durch den Versuch und unabhängig voneinander bewiesen. — Will man den Zusammenhang zwischen beiden erblicken, so kann dies ohne Hypothese geschehen, indem man den Satz der Erhaltung der Kraft auf einen zweckmässig gewählten geschlossenen Kreis anwendet; was jede Molecularhypothese überflüssig macht. Man erhält dann das zweite Gesetz auf ähnliche Weise und in ähnlicher Form wie das Lenz'sche Gesetz. — Ein analoges Problem hat Sir W. Thomson gelöst, indem er den Zusammenhang zwischen den zwei folgenden Gesetzen ableitet: 1) die Capillarconstante nimmt mit wachsender Temperatur ab; 2) durch Ausdehnen, resp. Zusammenziehen einer Wasserfläche nimmt dessen Temperatur ab oder zu. (cfr. Ann. de chim. et de phys. a. a. O. — Maxwell, Theory of Heat p. 271.)

Schliesslich sei mir erlaubt, zu bemerken, dass die Präcision meines ersten Gesetzes an der Präcision des Capillarelectrometers zu prüfen ist, und dass ich bei dieser Prüfung heute nicht mehr allein stehe, sondern mehrere Physiker die Gelegenheit genommen haben, dieselbe zu wiederholen. Von darauf bezüglichen Zahlen will ich nur folgende citiren. Hr. Dewar¹⁾ gibt an, dass man mit einem Capillarelectrometer seiner Construction $\frac{1}{10000}$ Daniell messen könne. In seiner Arbeit über Polarisation des Platins gibt Hr. Root²⁾ Zahlen mit zwei Decimalen, und zwar Zahlen, deren Einheit gleich $\frac{1}{300}$ Daniell ist, deren letzte Decimale also $\frac{1}{30000}$ Daniell bedeutet.

IX. *Experimentelle Untersuchung über schwach magnetische Körper; von P. Silow,*

Professor an der k. technischen Hochschule in Moskau.

(Dritter Theil.³⁾)

Um die Resultate, zu welchen ich früher bei der Untersuchung über das Verhalten der magnetischen Flüssigkeiten gekommen bin, noch einmal und auf einem sichereren Wege zu verificiren, habe ich jetzt die Methode der inducirten Ströme angewandt. Die Resultate, welche ich bis jetzt erhalten habe, stehen in guter Uebereinstimmung mit den früheren.

§ 1. Beschreibung der Apparate. Eine lange und weite Glasröhre *R* (Taf. III Fig. 5), und ein Holzcylinder von denselben Dimensionen, *R'*, waren mit Draht umwickelt, der so zwei Rollen bildet. In Verbindung mit einer Tangentenbussole

1) Dewar, Proc. Roy. Phys. Soc. London 16. Dec. 1876. Nature, 4. Januar 1877.

2) H. Helmholtz, Bericht über die Versuche des Hrn. Dr. Root. Berl. Monatsber. 16. März 1876; Pogg. Ann. **159**. p. 416. 1876. Der Hr. Referent bezeichnet das Capillarelectrometer als „sehr brauchbar“ (p. 417).

3) S. Wied. Ann. **1**. p. 481. 1877 und Beibl. **3**. p. 810. 1879.