DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND IV.

I. *Ueber die zur vollen Ladung einer condensatorischen Platinwasserzelle erforderliche Electricitätsmenge und über die Distanz der Molecüle im flüssigen Wasser; von Hermann Herwig.*

Nachdem ich in zwei vorangegangenen Arbeiten¹⁾ die condensatorischen Eigenschaften einer polarisirbaren Flüssigkeitszelle näher untersucht und namentlich in der zweiten Arbeit durch vergleichende Wärmemessungen den directesten Beweis dafür geliefert habe, dass schwache Potentialdifferenzen in einer solchen Zelle (abgesehen von der electrolytischen Convection) durchaus keine gewöhnlichen electrischen Ströme bewirken können, dürfte es nunmehr vielleicht nicht mehr verfrüht erscheinen, wenn ich aus der neuen Hypothese, welche ich im Anschluss an die Anschauungen der Herren Varley und Helmholtz über diesen Fall weiter entwickelt habe, eine bedeutsame Consequenz zu ziehen mir erlaube. Meine Hypothese gestattet nämlich in besonders unmittelbarer Weise einen oberen Grenzwert für die Distanz der Molecüle im flüssigen Wasser (resp. in anderen ähnlichen Electrolyten) anzugeben. Hierzu ist es aber zunächst nöthig, diejenige Electricitätsmenge zu kennen, welche eine mit Platinelectroden versehene Wasserzelle bei gerade erreichter Zersetzungspotentialdifferenz füllt, und habe ich mich mit der Bestimmung dieser Electricitätsmenge in einer grösseren Versuchsreihe befasst.

1) Wied. Ann. II. p. 566 und IV. p. 187.

Schon in meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand, welche nur die relativ einfachen Verhältnisse behandelte, die bei Anwendung von weit unter der Zersetzungspotentialdifferenz liegenden Kräften stattfinden, ist es hinreichend hervorgetreten, wie complicirt der Werth der Capacität der Flüssigkeitszelle von den Bedingungen jedes Versuches abhängt. Die Complicirtheit steigert sich jedoch noch sehr, wenn man bis nahe zur Zersetzungspotentialdifferenz heraufgeht, wie sich nach den damaligen Erfahrungen bereits erwarten liess. Es ist deshalb die grösste Vorsicht in der Verwerthung der einzelnen Versuche für den augenblicklich verfolgten Zweck zu beobachten, wenn man einigermaassen sichere Resultate erzielen will. Die Berücksichtigung der folgenden Gesichtspunkte dürfte indessen vor der Hand genügen, um ein angenähertes Urtheil über die zur vollen Ladung einer Platinwasserzelle erforderliche Electricitätsmenge zu gewinnen, wenn auch damit die ganze, eben sehr vielseitige Frage natürlich noch keineswegs erschöpft ist.

Zuvörderst ist diejenige Grösse, welche ich den Convectionswiderstand genannt habe, von hervorragender Bedeutung für den vorliegenden Fall. Dieser Widerstand wurde in der ersten Arbeit annähernd constant gefunden, wenigstens insoweit, als seine Veränderlichkeit während eines einzelnen Ladungs- oder Entladungsstromes von entschieden geringerem Belange war, als die gleichzeitige Veränderlichkeit der Condensatorcapacität. Die zwei wesentlichsten Beweise hierfür waren wohl die, dass einmal in vielen Versuchsreihen ein ganz gleicher Verlauf von Ladungs- und Entladungsstrom gefunden wurde, und dass zweitens die direct zu beobachtenden Endwerthe des Convectionswiderstandes sich nicht abhängig von der angewandten electromotorischen Kraft E zeigten. Diese beiden Argumente treffen nun nicht mehr zu, wenn man mit Kräften E operirt, die in der Nähe der Zersetzungspotentialdifferenz liegen. Einen überall gleichen Verlauf von Ladungs- und Entladungsstrom habe ich dort niemals

mehr beobachten können und die Endwerthe des Convectionswiderstandes nehmen für grosse E mit wachsendem E ab. Liegt aber keine Wahrscheinlichkeit für die Constanz des Convectionswiderstandes während eines einzelnen Versuches mehr vor, so ist es unmöglich, für die im ganzen beobachteten Electricitätsmengen des Ladungs- oder Entladungsstromes dasjenige Quantum, welches vermittelt des Processes der electrolytischen Convection die Flüssigkeitszelle wirklich durchsetzt, zu trennen von dem zur Ladung der Zelle verbrauchten Quantum. Es erschien deshalb unthunlich, directe Beobachtungen in der unmittelbaren Nähe der Zersetzungspotentialdifferenz vorzunehmen.

Ich habe aus diesem Grunde die Versuche mit der Kraft $E = 1$ Volt (0,52 Grove) durchgeführt und in später anzugebender Weise auf die Zersetzungspotentialdifferenz von 1,7 Volts umgerechnet. Bis zu 1 Volt hin fand ich nämlich die Endwerthe des Convectionswiderstandes in wiederholten Versuchsreihen unabhängig von der Grösse der Kraft E , wenigstens wenn überhaupt sehr grosse Convectionswiderstände vorlagen. Ueber 1 Volt hinaus habe ich durchweg, selbst bei sehr grossen Convectionswiderständen, ein entschiedenes Abnehmen derselben mit wachsendem E gefunden. Was ferner die Uebereinstimmung von Ladungs- und Entladungsströmen betrifft, so konnte ich einen ganz gleichen Verlauf beider Ströme auch schon bei einer Kraft von 1 Volt und bei Anwendung der hier erforderlichen blanken Platinbleche nicht mehr beobachten. Wohl aber berechnete sich in mehreren Fällen eine gleiche Gesamtintensität für beide Ströme, wenn die mit constantem Widerstande angenommene Conventionsströmung in Abzug gebracht war. Das dürfte genügen, um für diese Fälle wenigstens einen solchen constanten Widerstand zuzulassen und damit die Berechnung der zur Ladung verwandten Electricität zu ermöglichen.

Ausser der Schwierigkeit, welche die Convection der Untersuchung bereitete, war eine weitere von seiten der

remanenten Drehungen der electrolytischen Molecüle gegeben, wie sie in der früheren Arbeit vielfach gefunden waren. Es durften natürlich nur solche Versuche zur Berechnung verwerthet werden, die ohne eine irgend erhebliche remanente Drehung verliefen. Bis jetzt habe ich die Bedingungen für das Vermeiden der remanenten Drehungen nur erst theilweise ausfindig zu machen vermocht. Mehrfache Versuche sind indessen ohne eine solche Störung durchgeführt worden. Man möge noch beachten, dass das Mittel, welches man bei analogen magnetischen Untersuchungen anwenden kann, um sich von remanenten Drehungen der Molecularmagnete frei zu machen, nämlich die Umkehr der Ströme, im vorliegenden Falle nicht gestattet ist, da hierdurch sofort die lebhaftesten Convectionsströme hervorgerufen werden würden, für welche der Widerstand am allerwenigsten als constant anzusehen wäre.

Es war ferner nöthig, mit grossen Widerständen R für die Drahtzuleitung zur Flüssigkeitszelle zu operiren, weil bei zu schnellem Stromabfall die Veränderlichkeit der Condensatorcapacität c während des ersten Intervalles der ganz nach dem früheren Schema ausgeführten Beobachtungen die Berechnung der Gesammtintensität illusorisch machen würde. Man würde bei kleinerem R eine zu grosse Gesammtintensität durch die später anzugebende Rechnung erhalten.

Mit Einhaltung der durch das Vorige gegebenen Gesichtspunkte habe ich nun im genauen Anschlusse an die erste Arbeit die definitiven Versuche folgendermaassen ausgeführt. Ein wenig angesäuertes Wasser (1 Vol. Schwefelsäure auf etwa 1000 Vol. Wasser) befand sich zwischen sehr dicken (0,2 mm), möglichst blanken Platinplatten, die rückwärts mit Wachs beklebt waren. Beiderseits blanke Platten würden die Berechnung weniger sicher erscheinen lassen, da man auf den abgewandten Seiten der Platten vielleicht nur angenähert eine solche Drehung der electrolytischen Molecüle voraussetzen darf, wie auf den zugewandten Seiten. Die Platten waren vorher ausgeglüht

und unmittelbar darauf bewacht und in die Flüssigkeit gesenkt. Alsdann wurden lange Zeit wiederholt Ströme der gleichen Richtung und nicht stärker, als die zur Messung beabsichtigten, hindurchgeführt und darauf die Zelle durch einen sehr kleinen Widerstand in sich geschlossen viele Stunden oder selbst Tage lang stehen gelassen. Hierdurch erzielt man am sichersten grosse und constante Convectionswiderstände. Glückte es darauf in den detaillirt ausgeführten Versuchen annähernd constante Gesamtintensitäten für Ladungs- und Entladungsstrom gleich beim ersten Versuche eines Beobachtungstages und dasselbe bei weiteren, sich direct anschliessenden Versuchen zu erhalten, so konnte man remanente Drehungen als im wesentlichen nicht vorhanden erachten. Wenn ausgeprägte remanente Drehungen im Spiele waren, so gab sich das daran zu erkennen, dass der erste Entladungsstrom, sowie alle nachfolgenden Ladungs- und Entladungsströme entschieden schwächer waren als der erste Ladungsstrom eines Beobachtungstages. Es ist mir unter ziemlich zahlreichen Versuchen nur in wenigen Fällen gelungen, unbedenklich brauchbare Versuche im Sinne der ganzen vorstehenden Kritik zu erhalten.

Um einen Einblick in die Berechnung der Electricitätsmengen zu geben, will ich zwei solcher Versuche genauer mittheilen. Die folgende Tabelle (p. 470), welche ganz, wie die Tabellen der ersten Arbeit, zu verstehen ist, enthält die Beobachtungen des einen Versuches. Die Capacitäten sind wieder, wie früher, sehr veränderlich. Ich habe nun für den Ladungsstrom nur den ersten Werth der Capacität für das erste Intervall zur Berechnung benutzt. Ist Q_1 der Werth von Q für $t=15''$, wobei Q nach Gleichung (3) der ersten Arbeit zu berechnen ist, so würde cQ_1 die zur Ladung während der ersten 15 Secunden verbrauchte Electricitätsmenge sein. Wegen der Veränderlichkeit von c erhält man aber mit dem in der Tabelle angeführten ersten Durchschnittswerthe von c eine zu grosse Electricitätsmenge. Es findet sich so:

Tabelle I.

$E = 0,52$ Grove = 1 Volt. $R = 8656$ Ohms. $w = 516000$ Ohms. Grösse jeder der eintauchenden Platten 7,4 qcm, Distanz derselben 2 mm. $\varphi_z = 9$.

t in Sec.	Ladungsstrom.		Entladungsstrom.	
	$\eta - \varphi_z$	c in Farads.	η	c in Farads.
0	536,3	0,000586	536,3	0,000872
15	26,5	0,003454	71	0,002127
30	15,9	0,00591	31	0,00338
45	11,8	0,00813	18,4	0,00448
60	9,5	0,00955	12,4	0,00638
75	7,9	0,01072	9,4	0,00737
90	6,7	0,01598	7,4	0,00840
105	6	0,01419	6	0,00967
120	5,3	0,02608	5	0,01633
270	2,7	0,03372	1,7	0,03372
420	1,6	0,03901	0,8	—
720	0,7	—	0	—
1020	0	—	—	—

$$c Q_1 = \text{nahezu } c E \left(1 - e^{-\frac{15}{cR}} \right) = 0,000557 E$$

als zu grosser Werth.

Für die übrigen Intervalle genügt es bei dem dort langsam gewordenen Stromabfall einfach folgendermaassen zu rechnen. Da die Kraft E bei völlig metallischem Schliessungsbogen vom Widerstande R die feste Ablenkung von 545,3 (= 536,3 + φ_z) Scalentheilen hervorruft, so ist die ganze nach Ablauf der ersten 15 Secunden zur Ladung noch verwandte Electricitätsmenge nahezu auszudrücken durch:

$$\frac{E}{545,3 R} \left\{ 15 \left(\frac{26,5 + 15,9}{2} + \frac{15,9 + 11,8}{2} \dots + \frac{6 + 5,3}{2} \right) + 150 \left(\frac{5,3 + 2,7}{2} + \frac{2,7 + 1,6}{2} \right) + 300 \left(\frac{1,6 + 0,7}{2} + \frac{0,7}{2} \right) \right\}.$$

Diese Electricitätsmenge ist in Farads ausgedrückt, wenn E in Volts und R in Ohms gerechnet wird. Dieselbe

ist wiederum ein wenig zu gross, da für jedes einzelne Intervall ein linearer Stromabfall angerechnet ist.

Der vorstehende Ausdruck ist gleich $0,000525 E$, so dass die Gesamtladung jetzt gegeben ist durch höchstens $0,00108 E$.

Nach dieser Rechnung würde ungefähr die Hälfte der überhaupt zur Condensation gelangenden Electricität während der ersten 15 Secunden in die Zelle fliessen und die andere Hälfte in der ganzen darauffolgenden Zeit. Dabei ist aber ohne Zweifel in der Berechnung der ersten Hälfte entschieden weiter über die Wahrheit hinausgegangen worden, als bei der zweiten Hälfte. Nach 15 Secunden wäre also in Wirklichkeit wohl kaum die Hälfte der Electricität eingeflossen und doch würde man nach Gleichung (3) der ersten Arbeit für den Augenblick $t = 15''$ mit dem ersten oben gefundenen c bereits einen Werth von etwa $0,95 E$ für Q finden. Das veranschaulicht auf das Deutlichste die Veränderlichkeit von c und zeigt, worauf ich zum Ueberfluss nochmals aufmerksam mache, dass alle diejenigen Formeln in meinen Arbeiten über diesen Gegenstand, die die Constanz von c voraussetzen, wohl zu Vergleichen, aber nicht ohne weiteres zu absoluten Werthbestimmungen dienen können. Im gegenwärtigen Falle ist durch die vorstehende Rechnung also eine obere Grenze des Ladungswerthes gegeben.

Für den Entladungsstrom berechnet sich ebenso zunächst während des ersten Intervalles (nach Gleichung (9) der ersten Arbeit):

$$c(Q_0 - Q_1) = \text{nahezu } cE \left(1 - e^{-\frac{15}{cR}}\right) = 0,000756 E.$$

Die anderen Intervalle können in derselben einfachen Weise, wie beim Ladungsstrom, berechnet werden und ergeben $0,000548 E$, so dass im ganzen:

$$0,00130 E \text{ resultirt.}$$

Im Mittel aus Ladungs- und Entladungsstrom hat man also für die Potentialdifferenz von 1 Volt höchstens

0,00119 Farads in der Flüssigkeitszelle condensirt. Da jede Platte mit 7,4 qcm im Spiele ist, so kommen folglich auf 2 Platten von je 1 qcm höchstens

0,000161 Farads.

Das vorige Beispiel ist das am wenigsten regelmässige aus allen schliesslich verworthen Versuchen. Der Unterschied zwischen Ladungs- und Entladungsquantität beträgt fast 20 %, aber zu Gunsten des Entladungsstromes. Ich habe absichtlich diesen Versuch detaillirt angegeben, um damit deutlich die äusserste Grenze der zur Berechnung zugelassenen Versuche zu bezeichnen.

Es möge jetzt nur noch ein zweiter mehr regelmässiger Versuch genauer mitgetheilt werden. Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungsdaten desselben; die nicht mehr verzeichneten Capacitäten sind in ähnlicher Weise variabel, wie es stets gefunden wurde.

Tabelle II.

$E = 0,52$ Grove = 1 Volt. $R = 19540$ Ohms. $w = 570700$ Ohms. Grösse jeder der eintauchenden Platten 7,4 qcm, Distanz derselben 2 mm. $\varphi_z = 8$.

t in Sec.	Ladungs- strom $\varphi - \varphi_z$	Ent- ladungs- strom φ	t in Sec.	Ladungs- strom $\varphi - \varphi_z$	Ent- ladungs- strom φ
0	233,5	233,5	120	10,8	11,1
15	38,6	83,6	270	5,9	2,9
30	26,3	55,9	420	3,9	1,5
45	20,6	39,5	720	1,9	0,6
60	16,8	29,3	1020	0,9	0
75	14,7	21,9	1320	0,4	
90	13	17,1	1620	0	
105	11,8	13,5			

Daraus berechnet sich für den Ladungsstrom, wie in dem vorigen Beispiel, die condensirte Electricitätsmenge zu höchstens 0,00152 Farads und im Entladungsstrom zu höchstens 0,00155 Farads. Im Mittel kommt also auf

je 1 qcm beider Platten höchstens 0,000207 Farads bei der Potentialdifferenz von 1 Volt.

In dieser Art habe ich im ganzen 8 brauchbare Versuche erhalten, deren Verhältnisse und Resultate in der folgenden Tabelle niedergelegt sind.

Tabelle III.

Nr.	E in Volt.	R in Ohms.	r in Ohms.	Platten- distanz in mm.	Größe jed. Platte in qcm.	Mittel der condensirten Electricität in Farads für Leitungs- u. Entladung- ströme.	Condensirte Electricität in Farads per 1 qcm Plattenfläche beiderseits.
1	1	8656	874000	40	7	0,00147	0,000210
2	1	8656	790000	2	6,8	0,00102	0,000150
3	1	8656	699000	2	6,8	0,00140	0,000206
4	1	8656	615000	100	6,8	0,00145	0,000213
5	1	8656	650000	2	7,4	0,00113	0,000153
6	1	8656	516000	2	7,4	0,00119	0,000161
7	1	19540	570000	2	7,4	0,00140	0,000189
8	1	19540	571000	2	7,4	0,00153	0,000207

Von diesen Versuchen sind der 2., 3. und 4. ähnlich regelmässig verlaufen, wie der bereits in Tabelle II behandelte 8. Die übrigen sind weniger regelmässig, aber immerhin regelmässiger, als der in Tabelle I behandelte 6., verlaufen.

Der Mittelwerth der letzten Columnne der vorstehenden Tabelle ist 0,000186 Farads und bedeutet also annäherungsweise (als obere Grenze) diejenige Electricitätsmenge, welche die Flüssigkeitszelle bis zur Potentialdifferenz von 1 Volt. ladet, wenn die Platten derselben je 1 qcm Fläche haben. Die Zahlen der Tabelle deuten bereits hinreichend an, dass es für den Werth dieser Ladung gleichgültig ist, welche Distanz die Platten voneinander haben, und durch welchen äusseren Widerstand R die Ladung vermittelt wird, wie sich das auch nicht anders erwarten liess. Das gleiche Resultat ist übrigens, und zwar für den Widerstand R innerhalb weiterer Grenzen (nur darf R nicht klein sein, weil sonst nach dem obigen die

hier angewandte Berechnungsart zu falschen Resultaten führt), noch bestimmter in manchen der nicht mitgetheilten Versuchsreihen hervorgetreten. Es kommen darunter nämlich Reihen vor, in denen sich offenbar gleich anfangs remanente Drehung ausbildete, so dass sie zur Berechnung nicht zu benutzen waren, die dann aber im weiteren Verlaufe zu ganz constanten Verhältnissen führten und mit hin Punkte, wie die genannten, sehr wohl zu controliren gestatteten.

Um jetzt von dem für 1 Volt geltenden Ladungswerthe den für die Zersetzungspotentialdifferenz von 1,7 Volts gültigen abzuleiten, habe ich ein ähnliches Verfahren benutzt, wie es Hr. Varley zur Vergleichung der Durchschnittscapacitäten bei verschiedenen Potentialdifferenzen angewandt hat. Hr. Varley's Messmethode muss zwar, wie ich schon in meiner ersten Arbeit andeutete, im allgemeinen für die absoluten Werthe der Capacitäten zu kleine Zahlen geben, für das relative Verhältniss der Capacitäten unter verschiedenen Potentialdifferenzen dürfte sie aber angenähert richtige Resultate liefern, wie dies auch Hr. W. Thomson in der Mittheilung der Varley'schen Versuche hervorhebt.¹⁾ Ich fand in dieser Weise für meine Versuche die Durchschnittscapazität bei 1,7 Volts in dem Verhältniss 1,25 grösser als bei 1 Volt. (Hr. Varley gibt eine etwas grössere Verhältnisszahl an). Danach würde die obige Zahl 0,000186 Farads noch mit 1,7 . 1,25 zu multipliciren sein, um die Ladung bei der Zersetzungspotentialdifferenz zu erhalten. Das gibt:

0,000395 Farads.

Mit diesem Werthe ist nun vom Standpunkte der Hypothese der drehbaren electrolytischen Molecüle aus eine Bestimmung der Distanz dieser Molecüle in sehr directer Weise vorzunehmen. Die Electricitätsmenge von 0,000395 Farads ist gleich 0,00395 Weber'schen electromagnetischen Stromeinheiten und würde somit, falls sie

1) Phil. Transact. for 1871 CLXI. p. 134.

zur Wasserzersetzung verwerthet würde (was sie im vorliegenden Falle, getrieben durch eine zu kleine Kraft, nicht kann), nach Hrn. W. Weber, resp. nach Hrn. F. Kohlrausch¹⁾

$$0,00942 \cdot 0,00395 = 0,0000372 \text{ mg Wasser}$$

zu zersetzen im Stande sein.

Diese Wassermenge muss nun nach meiner Hypothese offenbar, wenn eben die Zersetzungspotentialdifferenz erreicht ist, in unmittelbarer Nachbarschaft der Platinplatten durch die volle Ladungselectricität ganz gebunden sein. Darin besteht eben die condensatorische Eigenschaft der Flüssigkeitszelle. Hätte man es also mit völlig ebenen Platinplatten zu thun, so wäre durch die berechnete Wassermenge eine MolecÜlschicht an jeder Platte dargestellt. Völlig ebene Beschaffenheit der Platten ist indessen wohl nicht anzunehmen (platinirte Platten geben beiläufig bemerkt natürlich eine sehr viel grössere Ladung wegen vervielfachter Oberfläche) und darum ist die jetzt abzuleitende Zahl, die schon nach der oben durchgeführten Bestimmung zu gross ausfallen muss, auch aus diesem Grunde als obere Grenze anzusehen. Man hat folglich höchstens 0,0000372 mg Wasser auf eine MolecÜlschicht von 2.1 qcm Fläche gehend. Die Distanz je zweier MolecÜlschichten (oder auch die Distanz der MolecÜlmittelpunkte) ist also im flüssigen Wasser höchstens

$$0,186 \text{ Milliontel mm.}$$

Ich füge noch die für das richtige Verständniss des Vorstehenden vielleicht nicht überflüssige Bemerkung hinzu, dass nach Hrn. Varley's Rechnung die Trennungsschicht zwischen den WassermolecÜlen und den Platten im Vergleich zu der jetzt gefundenen Ausdehnung einer WassermolecÜlschicht klein ist.

Der auf diesem Wege gefundene obere Grenzwert für die Distanz der WassermolecÜle stimmt gut zu den auf anderen Wegen gefundenen Werthen derselben Grösse.

1) Pogg. Ann. CXLIX, p. 179.

Speciell für Wassermolecüle hat Hr. Lorenz¹⁾ von verwandten Gesichtspunkten aus, aber auf weniger unmittelbarem Wege, als obere Grenze der Distanz 0,1 Milliontel mm berechnet. Hr. W. Thomson²⁾ leitet aus ganz anderen Gesichtspunkten als untere Grenze derselben Distanz den Werth 0,05 Milliontel mm ab. Diese untere und die vorhin gefundene obere Grenze unterscheiden sich also um weniger als das Vierfache voneinander und schliessen mithin den wahren Werth bereits sehr eng ein.

Auf der anderen Seite mag diese Uebereinstimmung als eine fernere Empfehlung der Hypothese von den drehbaren electrolytischen Molecülen angesehen werden, so dass diese Hypothese nunmehr vielleicht in den wichtigsten Stücken eine gewisse Wahrscheinlichkeit erlangt hat, wenngleich es selbstverständlicherwise noch mancher weiteren Untersuchung bedürfen wird, um alle sich daran knüpfenden Fragen zu beantworten.

Darmstadt, den 26. April 1878.

II. *Ueber unipolare Electricitätsleitung; von* *F. Braun.*

(Aus den Ber. der Naturw. Ges. zu Marburg; vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Bei Gelegenheit einer früheren Publication „Ueber Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz in metallisch leitenden Körpern“³⁾ hatte ich eine weitere Mittheilung angezeigt, welche für einzelne Stücke eines der betreffenden Körper numerische Angaben als Belege zu den allgemeinen Resultaten geben sollte. Als einen passenden Körper habe

1) Pogg. Ann. CXL. p. 644.

2) Nature 1870.

3) Wied. Ann. I. p. 95.