VII. *Ueber den Durchgang schwacher Ströme durch Electrolytzellen; von Rud. Lohnstein.*

Die genaue Bestimmung des specifischen Leitungsvermögens der Electrolyte gehört bekanntlich zu denjenigen Aufgaben der messenden Physik, bei denen trotz der Bemühungen der einzelnen Forscher noch nicht in allen Punkten hinreichend übereinstimmende Resultate erzielt worden sind. Wie bekannt haben die secundären Vorgänge, welche bei dem Durchgang des Stromes durch Electrolyte sich störend geltend machen, abgesehen von den in der Flüssigkeit selbst herbeigeführten Concentrationsänderungen, ihren Sitz an der Berührungsfläche zwischen Electroden und Flüssigkeit. Hierher gehören vor allem jene Erscheinungen, welche man unter dem Namen „Polarisation“ zusammenfasst. Dieselben führen eine von der Grösse der Stromintensität abhängende scheinbare Widerstandsvergrösserung herbei. Eine alte Streitfrage, die in aller Strenge auch gegenwärtig kaum entschieden zu sein scheint, ist es, ob daneben unter Umständen ein eigentlicher „Uebergangswiderstand“ existiren kann. Betreffs der älteren zur Entscheidung dieser Frage unternommenen Versuche sei auf die diesbezüglichen Literaturangaben bei Wiedemann und in den übrigen Handbüchern verwiesen. Die Entscheidung der Frage wird dadurch complicirt, dass a priori bei dem Durchgang des Stromes durch die Electrolytzelle Widerstandsänderungen mannigfacher Art denkbar und auch thatsächlich beobachtet sind, welche in beliebigem Sinne, d. h. die Stromintensität schwächend oder auch verstärkend erfolgen können, indem sich auf den Electroden schlechter oder besser leitende Schichten bilden; durch solche Vorgänge würde der Widerstand der Flüssigkeitszelle eine im einzelnen ziemlich unbekannte Function der Stromstärke werden. Was die praktische und theoretische Bedeutung der Frage anlangt, so sei mir gestattet, in dieser Beziehung folgende Gesichtspunkte hervorzuheben. Es ist anzuerkennen, dass die von F. Kohlrausch eingeführte Wechselstrommethode mit Electrodynamometer, resp. Telephon

unter Beobachtung aller erforderlichen Cautelen eine für praktische Zwecke im allgemeinen ausreichende Genauigkeit zu erreichen gestattet. Anders steht die Sache, wenn es sich darum handelt, aus den so gewonnenen Zahlen weitergehende theoretische Schlussfolgerungen zu ziehen, zu welchem Zweck ja ausgesprochenermassen die weitaus grösste Anzahl von Bestimmungen der Leitungsfähigkeit der verschiedenen Electrolyte unternommen worden sind. Hier muss vor allen Dingen die angewandte Methode in ihren theoretischen Grundlagen völlig gesichert sein, schon damit ein Urtheil darüber ermöglicht wird inwieweit sie auch bei solchen Bestimmungen Vertrauen verdient, welche Stützpunkte für gewisse neue theoretische Anschauungen abgeben sollen. Dass in dieser Beziehung auch für die Kohlrausch'sche Methode noch manches zu thun bleibt, dürfte nicht zweifelhaft sein; insbesondere harrt der genaueren theoretischen Erforschung die Frage, unter welchen Umständen das Brückentelephon wirklich zum Schweigen gebracht werden kann¹⁾; bekanntlich gelingt es meistens nur ein mehr oder weniger deutliches Minimum des Tones zu erzielen; gewöhnlich erklärt man das Nichtverschwinden des Tones als Wirkung der Polarisaton, es könnte zuweilen aber auch als Folge eines von der Stromstärke abhängigen Uebergangswiderstandes aufgefasst werden. Es sollte hiermit nur betont werden, dass die Frage des Uebergangswiderstandes auch für die Methode von Kohlrausch nicht ohne jede Bedeutung ist. Dass die Existenz oder Nichtexistenz eines eigentlichen Uebergangswiderstandes endlich für unsere Vorstellungen über das Wesen der Electricitätsleitung überhaupt von Wichtigkeit ist, dürfte von selbst einleuchten.

Die älteren Beobachtungen hatten bekanntlich zu dem Resultat geführt, dass wenn ein eigenthümlicher Uebergangswiderstand existirt, er jedenfalls nicht constant, sondern von der Stromstärke abhängig ist, und zwar mit wachsender Stromstärke abnimmt. Hiernach könnte es zunächst zweifelhaft erscheinen, ob man überhaupt in diesem Falle von einem Widerstand reden kann, da für den Begriff des Widerstandes gerade

1) Einige Ergebnisse in dieser Beziehung geben Bouty und Fousereau, *Journal de Phys.* p. 419—425. 1885.

seine Constanz in Bezug auf die Stromstärke — bei ungeänderten Verhältnissen des Leiters — als charakteristische, definitorische Eigenschaft anzusehen ist. Es möge die Bezeichnung „Uebergangswiderstand“ daher vorläufig nur als abkürzende Benennung für solche anomale Leitungsvorgänge an der Grenzfläche von Flüssigkeit und Electroden aufgefasst werden, welche als scheinbare Widerstandsvergrößerung der Zelle wirken und unter solchen Umständen auftreten, wo Polarisationswirkungen möglichst ausgeschlossen sind. Zunächst kommt es also darauf an, durch geeignete Versuchsbedingungen die ausgesprochenen Voraussetzungen zu realisiren. Man kann die Polarisationswirkungen dadurch zu einem Minimum machen, dass man nur ganz schwache Ströme benutzt und zugleich solche Zellen wählt, bei denen die von dem Strome zu leistende Arbeit nur in der Erzeugung der Joule'schen Wärme besteht. Ist also der Electrolyt die Lösung eines Metallsalzes, wie ZnSO_4 oder CuSO_4 , so wird die Anode aus dem Metall des Salzes bestehen müssen und ebenso die Kathode, da erklärlicherweise in der Zelle selbst keine electromotorische Kraft dauernd ihren Sitz haben darf. Um jede einseitig gerichtete dauernde Aenderung in der Zelle auszuschliessen, ist es am vortheilhaftesten, periodische entgegengesetzt gerichtete Ströme zu verwenden, aber von sehr langer Periode, um nach Möglichkeit unter einfach zu übersehenden Verhältnissen zu arbeiten. Hier bieten sich von selbst die durch Bewegung eines schwingenden Magnets erregten Inductionsströme dar, welche in der That allen soeben ausgesprochenen Bedingungen genügen und gleichzeitig den weiteren Vortheil gewähren, einen geringen Widerstand des ganzen Stromkreises, also auch der Flüssigkeitszelle zu erfordern, wodurch Anomalien in der Leitung um so deutlicher hervortreten müssen. Alle gewöhnlichen störenden secundären Einflüsse, wie Temperatur- und Concentrationsänderungen infolge des Stromdurchganges, ferner Bildung schlechter oder besser leitender Schichten, sind hierbei ganz ausgeschlossen. Die vorstehenden Erwägungen zeichnen den Plan der anzustellenden Versuche vor; wir werden einfach in den Stromkreis eines Schwingungsgalvanometers eine Electrolytzelle vom Typus $\text{Zn} - \text{ZnSO}_4 - \text{Zn}$ einschalten und aus der Dämpfung des schwingenden Magnets den Wider-

stand der Zelle berechnen. Da wir den Widerstand der Zelle mit hinreichender Annäherung nach anderweitigen Methoden bestimmen oder auch aus den Dimensionen der Flüssigkeit, ihrer Concentration und der dazu gehörigen Leitungsfähigkeit ungefähr berechnen können, so werden, falls grössere Anomalien in der Leitung bei den überaus schwachen zur Verwendung kommenden Inductionsströmen auftreten, dieselben aus dem Vergleich der auf beide Arten ermittelten Widerstandswerthe sich ergeben.

In dieser Weise ist, soweit mir wenigstens bekannt geworden, die Dämpfungsmethode für die Widerstandsbestimmung flüssiger Leiter noch nicht zur Verwendung gekommen. In anderer Weise hatte allerdings schon Beetz ¹⁾ versucht, die Dämpfung der Schwingungen einer Magnetnadel zur Bestimmung des specifischen Leitungswiderstandes von Zinkvitriollösungen zu benutzen, in dem er nämlich behufs Vermeidung der Electroden die Flüssigkeit in einen Glaskasten brachte und in diesem die Inductionsströme direct durch die Magnetschwingungen zu induciren beabsichtigte; der Versuch scheiterte indess, wie eigentlich die Rechnung hätte voraussehen lassen, an der Unmerklichkeit der zu erzielenden Wirkung. —

Obwohl die Methode, aus der Dämpfung eines schwingenden Magnets einen Widerstand in absolutem oder relativen Maass zu bestimmen, hinlänglich bekannt ist, wollen wir ihre theoretischen Grundlagen in ihren Hauptzügen recapituliren, weil wir uns dadurch einerseits eine Vorstellung von der Grössenordnung der inducirten Ströme, resp. electromotorischen Kräfte verschaffen werden, andererseits den etwaigen Einfluss der Polarisation auf die Dämpfung zu discutiren haben.

Schwingt eine Magnetnadel innerhalb eines geschlossenen Multiplicators, so nehmen ihre Schwingungen bekanntlich in geometrischer Progression ab. Die dämpfende Wirkung rührt her 1. von dem Reibungswiderstande der Luft und der übrigen Theile des Apparates, 2. von den in den Metalltheilen des letzteren erregten Inductionsströmen, 3. von den im Multiplicatorkreis inducirten Strömen. Ist φ die Ablenkung des

1) Beetz, Pogg. Ann. 117. p. 25. 1862.

Magnets aus der Gleichgewichtslage, so genügt φ dem System von Differentialgleichungen:

$$K \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + C_1 \frac{d\varphi}{dt} + MH \sin \varphi + MG i \cos \varphi = 0,$$

$$L \frac{di}{dt} + iW = MG \frac{d\varphi}{dt}.$$

Hierbei bedeuten: K das Trägheitsmoment der Nadel, H die Horizontalcomponente des äusseren Feldes, M das magnetische Moment der Nadel; L , W den Selbstinductionscoefficienten bez. den Widerstand des Multiplicatorkreises; G die sogenannte „statische Galvanometerconstante“ (vgl. Kohlrausch, prakt. Phys. 6. Aufl. p. 267); i die momentane Stromstärke. Beschränkt man sich auf kleine Schwingungen und nimmt an, dass L/W vernachlässigt werden kann, was meistens gestattet ist, so werden die Gleichungen:

$$K \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + C_1 \frac{d\varphi}{dt} + MH \varphi + MG i = 0, \quad iW = m G \frac{d\varphi}{dt},$$

also

$$K \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + \left(C_1 + \frac{M^2 G^2}{W} \right) \frac{d\varphi}{dt} + MH \varphi = 0.$$

Hieraus ergibt sich in bekannter Weise, dass das beobachtete logarithmische Decrement der Schwingungen die Form

$$\mathcal{A}_0 = \alpha + \frac{\beta}{W}$$

hat, wo α , β von W unabhängige Constanten bedeuten. Dies ist schon das auf die Schwingungsdauer bei offenem Multiplicator reducirte log Decr.; dasselbe wird bekanntlich mit hinreichender Genauigkeit aus dem direct beobachteten log Decr. $\mathcal{A}$ dadurch erhalten, dass man $\mathcal{A}^3/4$ von $\mathcal{A}$ subtrahirt. (F. Kohlrausch.) Hierbei ist als Basis des Logarithmensystems 10 vorausgesetzt. Es ist

$$\alpha = \frac{C_1 T_0}{K} m, \quad \beta = \frac{M^2 G^2}{K} \frac{T_0}{2} m, \quad m = 0,43429,$$

wo T_0 die einfache Schwingungsdauer bei geöffnetem Multiplicator bedeutet; $T_0 = \pi \sqrt{K/(MH)}$; endlich ist $W = g + R$, wo g der Widerstand des Multiplicators, R der Widerstand des übrigen Stromkreises ist. Wir können also $\mathcal{A}_0 = \alpha + \beta/(g + R)$ setzen und haben, wenn wir g als unbekannt voraussetzen,

für drei verschiedene bekannte Widerstände R die zugehörigen logarithmischen Decremente zu bestimmen, um α , β , g zu erhalten. Zwei dieser Widerstände kann man gleich Null und ∞ nehmen, d. h. die Dämpfung bei offenem mit in sich geschlossenem Multiplicator bestimmen, ausserdem bestimmt man noch die Dämpfung bei einem dritten bekannten Widerstand R . (Man kann also auch die bei offenem Kreis stattfindende Dämpfung, die wir kurz als Luftdämpfung bezeichnen wollen, wenn sie auch nicht allein von der dämpfenden Wirkung des Luftwiderstandes herrührt, indirect durch drei Beobachtungen bei geschlossenem Stromkreis bestimmen). Zur Controlle kann man natürlich eine Anzahl überzähliger Beobachtungen vornehmen; erforderlich wird dies in allen den Fällen, wo die äusseren Bedingungen, unter denen man arbeitet, die sonst bei Schwingungsbeobachtungen erreichbare Genauigkeit nicht innezuhalten gestatten, wenn z. B. der Beobachtungsraum häufigeren, die Regelmässigkeit der Schwingungen beeinträchtigenden Erschütterungen ausgesetzt ist, man erhält dadurch ein Urtheil über die im gegebenen Fall erreichbare Genauigkeit der Messungen und eine Basis für die Beurtheilung der Resultate. Sind α , β , g bekannt, so kann man jeden andern Widerstand R durch eine Dämpfungsbeobachtung in der Einheit, durch welche g ausgedrückt ist, ermitteln. Ist

$$A_0 = \alpha + \frac{\beta}{g + R},$$

so ist

$$\Delta A_0 = - \frac{\beta}{(g + R)^2} \Delta R,$$

woraus hervorgeht, dass die Anwendbarkeit der Methode sich auf Widerstände von mässiger Grösse beschränkt. Bei grösseren Widerständen kann man sich dadurch helfen, dass man, wenn man den ungefähren Betrag des zu messenden Widerstandes kennt, die Dämpfung für einige in passenden Abständen aufeinander folgende Widerstände derselben Grössenordnung beobachtet und daraus durch Interpolation den gesuchten Widerstand ermittelt. Natürlich ist auch mit dieser Modification die Anwendbarkeit der Methode nur an ziemlich enge Grenzen gebunden. Auf die Anwendbarkeit der Dämpfung für Vergleichung von Widerständen hat bekanntlich zuerst F. Kohlrausch aufmerksam gemacht.

Der Zweck, für welchen wir die Methode benutzen wollen, macht es erforderlich, die Grössenordnung der durch die Schwingungen inducirten Ströme, bez. electromotorischen Kräfte annähernd zu kennen. Ist 2φ die zu einer Schwingung gehörige Amplitude, so ist $2\varphi/T$ die mittlere Winkelgeschwindigkeit des schwingenden Magnets. Betrachtet man den Fall eines astatischen Systems, bezeichnet mit M_1 und M_2 die Momente der beiden Magnete, so ist die inducirte mittlere electromotorische Kraft durch den Ausdruck:

$$\frac{(M_1 G_1 + M_2 G_2) 2\varphi}{T}$$

dargestellt, also der inducirte Strom:

$$i' = (M_1 G_1 + M_2 G_2) \frac{2\varphi}{TW}.$$

Es sei nun i ein constanter Strom, welcher die Ablenkung φ des Magnetsystems aus der Gleichgewichtslage hervorbringt; dann ist:

$$(M_1 G_1 + M_2 G_2) i = (M_1 - M_2) H \varphi; \quad i = \frac{(M_1 - M_2) H \varphi}{M_1 G_1 + M_2 G_2}.$$

Demnach:

$$i' / i = 2 (M_1 G_1 + M_2 G_2)^2 / TW (M_1 - M_2) H.$$

Nun ist im Falle eines astatischen Systems:

$$m T_0 (M_1 G_1 + M_2 G_2)^2 / 2K = \beta,$$

also:

$$i' / i = \frac{4K\beta}{m T_0^2 W (M_1 - M_2) H},$$

wenn wir anstatt T , T_0 schreiben, wodurch wir bekanntlich nur einen kleinen Fehler begehen. Da endlich

$$T_0 = \pi \sqrt{\frac{K}{(M_1 - M_2) H}}$$

ist, so resultirt:

$$i' / i = \frac{4\beta}{m \pi^2 W};$$

d. h. die inducirte electromotorische Kraft wird:

$$i' W = \frac{4\beta}{m \pi^2} i.$$

Wir haben daher nur den Strom zu ermitteln, welcher eine bekannte Ablenkung φ hervorbringt, um mit Hülfe des schon

bekannten Werthes von β die inducirte electromotorische Kraft zu berechnen.

Wir müssen nun noch den etwaigen Einfluss einer Polarisation in Rechnung zu ziehen versuchen. Es fehlen in dieser Hinsicht eigentlich alle experimentellen Daten, weil die Fragen der Polarisation hauptsächlich an verdünnter Schwefelsäure zwischen Platinelektroden untersucht worden, dagegen Zellen der hier betrachteten Art weniger Gegenstand der Untersuchung gewesen sind. Dass Zellen dieser Art durchaus nicht polarisationsfrei sind, wie man wohl gewöhnlich angibt, haben erst vor kurzem die Untersuchungen von Koch und Wüllner erwiesen. Allerdings handelte es sich bei den genannten Physikern um ziemlich beträchtliche electromotorische Kräfte. Bei den schwachen Strömen, um welche es sich hier handelt, können wir wohl der gewöhnlichen Anschauung folgend die Annahme machen, dass die Polarisation der durch die Zelle gegangenen Electricitätsmenge proportional sei; dann werden im Fall eines astatischen Systems die Amplitude φ und die momentane Stromstärke i durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$K \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + C_1 \frac{d\varphi}{dt} + (M_1 - M_2) H \varphi + (M_1 G_1 + M_2 G_2) i = 0,$$

$$i W = (M_1 G_1 + M_2 G_2) \frac{d\varphi}{dt} - c \int_0^t i dt.$$

Durch Elimination von i ergibt sich für φ die Differentialgleichung dritter Ordnung:

$$K \frac{d^3 \varphi}{dt^3} + \left[C_1 + \frac{(M_1 G_1 + M_2 G_2)^2}{W} \right] \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + (M_1 - M_2) H \frac{d\varphi}{dt} + \frac{C}{W} \left\{ K \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + C_1 \frac{d\varphi}{dt} + (M_1 - M_2) H \varphi \right\} = 0.$$

Ist C/W eine kleine Grösse ε , so kann man sich bei der Integration der Gleichung auf die erste Potenz von ε beschränken. Die Gleichung hat die Form:

$$\varphi^{(3)} + a \varphi^{(2)} + b \varphi' + \varepsilon (\varphi^{(2)} + a \varphi' + b \varphi) + \varepsilon (d - a) \varphi' = 0,$$

wenn wir:

$$\frac{C_1}{K} = d, \quad \frac{C_1}{K} + \frac{(M_1 G_1 + M_2 G_2)^2}{W K} = a, \quad \frac{(M_1 - M_2) H}{K} = b$$

setzen. Es seien φ_1 , φ_2 die beiden Wurzeln der quadratischen

Gleichung $\varrho^2 + a\varrho + b = 0$. Dann kann die zu der Differentialgleichung dritter Ordnung gehörige charakteristische Gleichung geschrieben werden:

$$(\varrho - \varrho_1)(\varrho - \varrho_2)(\varrho + \varepsilon) + \varepsilon(d - a)\varrho = 0.$$

Sie hat, wenn man Grössen von höherer als der ersten Ordnung vernachlässigt, die Wurzeln:

$$\varrho_0 = -\varepsilon, \quad \bar{\varrho}_1 = \varrho_1 + \frac{a-d}{\varrho_1 - \varrho_2} \varepsilon, \quad \bar{\varrho}_2 = \varrho_2 + \frac{a-d}{\varrho_2 - \varrho_1} \varepsilon,$$

und das allgemeine Integral der Differentialgleichung wird:

$$\varphi = C_0 e^{-\varepsilon t} + C_1 e^{\left(\varrho_1 + \frac{a-d}{\varrho_1 - \varrho_2} \varepsilon\right)t} + C_2 e^{\left(\varrho_2 + \frac{a-d}{\varrho_2 - \varrho_1} \varepsilon\right)t}.$$

Da $\varrho_1 - \varrho_2 = \sqrt{a^2 - 4b}$, so wird das Integral:

$$C_0 e^{-\varepsilon t} + e^{-\frac{a}{2}t} \left[C_1 e^{\left(\frac{i}{2}\sqrt{4b-a^2} - \frac{i(a-d)}{\sqrt{4b-a^2}} \varepsilon\right)t} + C_2 e^{\left(-\frac{i}{2}\sqrt{4b-a^2} + \frac{i(a-d)}{\sqrt{4b-a^2}} \varepsilon\right)t} \right],$$

was wir auf die Form bringen können:

$$C_0 e^{-\varepsilon t} + e^{-\frac{a}{2}t} [C_1 \sin kt + C_2 \cos kt],$$

wo

$$k = \frac{1}{2} \sqrt{4b - a^2} - \frac{a-d}{\sqrt{4b-a^2}} \varepsilon$$

ist. Befindet sich in dem Stromkreise keine sonstige electromotorische Kraft, so ist $C_0 = 0$ zu setzen; wir können ferner t so zählen, dass auch $C_2 = 0$ wird und erhalten $\varphi = \varphi_0 e^{-(a/2)t} \sin kt$. Befindet sich eine kleine anfängliche electromotorische Kraft e in der Schliessung, welche dem Magnetsystem eine kleine Ablenkung ertheilt, so tritt an Stelle der zweiten Differentialgleichung unseres Systems die Gleichung:

$$iW = (M_1 G_1 + M_2 G_2) \frac{d\varphi}{dt} + e - c \int_0^t i dt,$$

die Differentialgleichung dritter Ordnung bleibt dieselbe; die Constante C_1 wird hier e/W und wir erhalten das Integral in der Form:

$$\varphi = \frac{e}{W} e^{-\frac{c}{W}t} + \varphi_0 e^{-\frac{a}{2}t} \sin kt.$$

Diese Erörterung zeigt, dass die Polarisations, falls die über sie zu Grunde gelegten Annahmen richtig sind, d. h. falls

die Polarisation erstens durch $c \int_0^t i dt$ ausgedrückt wird, und zweitens c/W eine kleine Grösse ist, einen Einfluss auf das beobachtete logarithmische Decrement nur insoweit hat, als die Schwingungsdauer durch sie modificirt wird. Es ist allerdings schwer zu sagen, inwieweit jene Annahmen bei so schwachen Strömen, wie wir sie bei der Dämpfung verwenden, zutreffen. Den gewöhnlichen Anschauungen gemäss würde hier überhaupt keine nennenswerthe Polarisation eintreten können, da wir mit sogenannten unpolarisierbaren Electroden zu thun haben. Vielleicht liefern die jetzt mitzutheilenden Beobachtungsergebnisse einen Beitrag zur Entscheidung der Frage, ob überhaupt und wodurch eventuell hervorgerufene Polarisation bei schwachen Strömen in Flüssigkeitszellen vom Typus $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4\text{aq.}|\text{Zn}$ stattfindet. Die Beobachtungen auszuführen wurde mir ermöglicht durch die gütige Erlaubniss des Hrn. Prof. Dr. Voller, das seiner Leitung unterstehende Institut für diesen Zweck zu benutzen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen möchte.

Als dämpfender Multiplicator diente ein für die Beobachtungen mit dem Erdinductor bestimmtes Weber'sches Schwingungsgalvanometer mit astatischem Magnetsystem und von beträchtlicher Schwingungsdauer. Die Dauer der einfachen Schwingung war 14,35" bei offenem, 14,63" bei geschlossenem Multiplicator. Das auf die Basis 10 bezogene logarithmische Decrement wird, wie schon erwähnt, durch die Formel $\alpha + \beta/W$ dargestellt; α und β sind dabei nicht constant für alle Beobachtungen, sondern schwanken innerhalb gewisser Grenzen; die Luftdämpfungsconstante α hängt von der Temperatur und der sonstigen Beschaffenheit der Luft, und der relativen Lage des Nadelpaares zu den Multiplicatorwindungen ab; die Constante β wesentlich nur von der letzteren. Kleine Aenderungen in der Einstellung des Instrumentes beeinflussen daher die Werthe der Constanten; es kann also nicht ein für alle Beobachtungen constanter Werth dieser Grössen angegeben werden. Was ihre Grössenordnung im allgemeinen betrifft, so schwankte α zwischen den Zahlen 0,01100 bis 0,01500; β war etwa 0,368; wenn W in Ohm ausgedrückt wird. Der Multiplicatorwiderstand betrug bei der Zimmertemperatur von durchschnittlich 18° 1,436 ein-

schliesslich der Zuleitungsdrähte. Hiernach ist die Dämpfung eine sehr beträchtliche; bei in sich geschlossenem Multiplicator hat das logarithmische Decrement etwa den Werth 0,2700. Schaltet man also eine Flüssigkeitsmenge von nur *einigen Ohm* Widerstand in den Multiplicatorkreis ein, so muss jedes abweichende Verhalten in Bezug auf die beobachtete im Vergleich zu der zu erwartenden Dämpfung sich ohne weiteres bemerkbar machen. Um so geringe Flüssigkeitswiderstände zu erhalten, bediente ich mich theils eines weiten graduirten Cylinders, dessen Durchmesser ca. 4 cm betrug und in welchem die obere Electrode vertical verschoben werden konnte, theils kleiner Bechergläser, in welchen die rechteckigen Electrodenplatten, durch eine oben aufgelegte Gummiplatte festgehalten, in einem passenden Abstand einander gegenübergestellt werden konnten. Der Abstand betrug bei verschiedenen Versuchen 0,7 bis 2 cm; die Breite der Electroden ca. 3,2 cm; die Höhe, bis zu welcher die Flüssigkeit eingefüllt wurde, 2 bis 5 cm. Wir haben also 600 bis 1500 mm² wirksamer Electrodenfläche. Zur Untersuchung kamen Lösungen verschiedener Concentration von Zn SO_4 , Cu SO_4 , Ag NO_3 .

Wir haben nach den angegebenen Dimensionen der untersuchten Zellen und den Werthen der Galvanometerconstanten eine starke Dämpfung zu erwarten. Es ergab sich nun bei allen angestellten Versuchen das merkwürdige Resultat, dass dies keineswegs der Fall ist, wenn die Electroden aus glatt und blank gefeilten ebenen Platten des betreffenden Metalls bestehen. Vielmehr ist die Dämpfung eine ganz anomale, indem sie verhältnissmässig wenig von der Luftdämpfung verschieden ist, sodass der aus der Dämpfung berechnete Widerstand, welcher kurz als „Dämpfungswiderstand“ bezeichnet werden soll, gegenüber dem wahren Widerstand der Zelle sehr gross ist. Die ersten Messungen, an denen sich dies auffallende Verhalten zeigte, wurden in dem oben erwähnten graduirten Cylinder mit einer ca. 5,9% wässerigen Zn SO_4 -Lösung angestellt; als Electroden dienten kreisförmige glatt und blank polirte nicht-amalgamirte Zinkplatten. Der Durchmesser der Electroden betrug 38,6 mm; ihr Abstand 1,5 cm. Darnach würde mit den Kohlrausch'schen Werthen des Leitungsvermögens der Widerstand der Zelle bei Zimmertemperatur etwa 6 Ω betragen;

der Gesamtwiderstand des Stromkreises also ca. 7,436 Ω . Es wurden nun z. B. folgende Beobachtungen gemacht:

	I	II	III
log. Decr. bei offenem Kreis	0,01446	0,01137	0,01226
log. Decr. bei geschlossenem Kreis mit Electrolyten	0,01666	0,0165	0,01375

Diese Beobachtungen, die willkürlich aus zahlreichen gleichen herausgegriffen, zeigen den numerischen Betrag der oben im allgemeinen gekennzeichneten Anomalie und gleichzeitig, dass dieselbe im einzelnen noch ziemlich verschieden ausfällt. Es lag nun nahe, um festzustellen, ob diese Anomalie den Charakter eines Uebergangswiderstandes hat, ihr Verhalten zum Ohm'schen Gesetz zu prüfen. Dabei diene als electromotorische Kraft theils die kleine Potentialdifferenz, die in der Zelle selbst infolge nicht völlig zu beseitigender ungleicher Oberflächenbeschaffenheit der Electroden zuweilen auftrat, theils durch Abzweigung oder Thermoelemente hergestellte electromotorische Kräfte. Es zeigte sich hier dasselbe Verhalten; und der Zellenwiderstand, der aus der durch Einschaltung bekannter Widerstände herbeigeführten Stromschwächung berechnet wurde, erwies sich fast immer in naher Uebereinstimmung mit dem Dämpfungswiderstand; die Grössenordnung war immer dieselbe. So wurde auf diesem Wege die Beobachtung II 55 Ω , bei III 264 Ω gefunden, während die entsprechenden Dämpfungswiderstände 72 Ω , resp. 270 Ω betragen. Die Uebereinstimmung ist eine befriedigende, wenn man die Schwierigkeit bedenkt, so grosse Widerstände genau mit der Dämpfungsmethode zu bestimmen. Die Methode gestattet bekanntlich genaues Arbeiten nur für mässige Widerstände.

Das vorstehend beschriebene anomale Verhalten von Electrolytzellen des Typus $\text{Zn} | \text{Zn SO}_4 \text{ aq.} | \text{Zn}$ gegenüber schwachen Strömen ist, wie ich beim Durchgehen in der Literatur fand, übrigens gelegentlich schon von anderen Beobachtern bemerkt, aber nicht genauer untersucht worden; so von Colley¹⁾ in einer salpetersauren Silberlösung zwischen Electroden aus seiner Angabe nach electrolytisch reinem Silber gelegentlich einer

1) Colley, Pogg. Ann. 157. p. 392. 1876.

Untersuchung über die Arbeitsleistungen in einer Kette; er benutzte als Stromquelle dabei ebenfalls die schwache electromotorische Kraft, die in der Zelle in Folge nicht ganz gleicher Beschaffenheit der Electroden ihren Sitz hatte; ferner von Jahn¹⁾, welcher einen anomalen Uebergangswiderstand in einer Antimonlösung zwischen Antimonelectroden fand.

Man könnte zunächst vermuthen, die Erscheinung habe ihren Grund in der von der Flüssigkeit absorbirten Luft, welche auf den Oberflächen der Electroden verdichtet eine für schwache electromotorische Kräfte schwer zu durchbrechende, also einen grossen Widerstand bietende Schicht bildet. Eine Veranlassung zu dieser Annahme lag in der Wahrnehmung,

dass, wenn man die Zelle unverändert im Zimmer (natürlich gegen äussere Verunreinigungen geschützt) stehen liess, immer eine Vergrösserung des Dämpfungswiderstandes, constatirt wurde. Um diese Frage experimentell zu entscheiden, wurde die Flüssigkeit

sigkeit unter der Luftpumpe von der absorbirten Luft befreit und darauf die Dämpfung beobachtet. Zu diesem Zwecke wurde als Flüssigkeitszelle ein kleines Becherglas mit rechteckigen darin stehenden Electroden verwandt, welche oben durch einen auf dem Becherglase liegenden Gummideckel hindurchgingen und mit Klemmschrauben versehen waren, behufs Zuführung des Stromes. Dieses Becherglas wurde in ein weiteres Gefäss gestellt, dessen Einrichtung aus der Figur ersichtlich ist. Es besteht aus zwei Theilen, einem Boden und einer darauf mittels Schliff und Einfettung luftdicht aufzusetzenden Glocke. Die letztere wird vermittels des durchbohrten Glasstöpsels mit der Luftpumpe verbunden. Der Boden

1) Jahn, Wied. Ann. 31. p. 939. 1887.

ist mit zwei seitlichen Oeffnungen versehen, durch welche Stöpsel mit eingeschmolzenem Platindraht hindurchgehen, innen und aussen mit je einer Klemmschraube versehen, um die Verbindung der Zelle mit dem übrigen Stromkreis herzustellen. — Nachdem die Zelle mit ZnSO_4 -Lösung vom specifischen Gewicht 1,065 gefüllt und mit blank gefeilt und glatt polirten Zinkplatten als Electroden versehen war, wurde an der Luft zuerst das logarithmische Decrement 0,02608 beobachtet; das logarithmische Decrement der Luftdämpfung betrug an diesem Tage 0,01289. Der Dämpfungswiderstand ist also diesmal verhältnissmässig klein. Luftleer gepumpt ergab die Zelle das logarithmische Decrement 0,01981, und am nächsten Tage, nachdem sie unverändert mit der Luftpumpe in Verbindung geblieben war, 0,02146, während das zu der Luftdämpfung gehörige logarithmische Decrement an diesem Tage zu 0,01392 gefunden wurde. Aehnliche Resultate wurden an den darauffolgenden Tagen erhalten, die speciell aufzuführen weiter kein Interesse hat. Es sei nur soviel bemerkt, dass die Dämpfung im einzelnen oft plötzliche Aenderungen zeigte, deren nähere Gründe schwer anzugeben sind; die Grenzen, innerhalb deren das logarithmische Decrement schwankte, waren 0,02373 und 0,01800, und zwar traten diese Unregelmässigkeiten ohne Unterschied sowohl bei den Beobachtungen an der Luft wie unter der Luftpumpe auf. In jedem Falle ist der Dämpfungswiderstand im Vergleich zum Widerstand der Zelle, welcher immer nur einige Ohm betrug, ein grosser, selbst bei den stärksten Dämpfungen immer noch ca. zehnmal so gross wie der letztere; und es konnte keinerlei Unterschied im Verhalten der Zelle an der Luft und unter der Luftpumpe aufgefunden werden. — Bei einem späteren Versuche wurde eine concentrirte Zinkvitriollösung längere Zeit ausgekocht; die blanken Zinkelectroden lagen, bevor sie in das Becherglas mit der Lösung gebracht wurden, in siedender Zinkvitriollösung; um nach Möglichkeit Luftaufnahme zu hindern, war die Flüssigkeit mit einer Oelschicht bedeckt. Es ergab sich hier das logarithmische Decrement 0,01400 (zugehörige Luftd. 0,01210) und am nächsten Tage bei Wiederholung des Versuches 0,01459 (Luftd. 0,01266). Der Dämpfungswiderstand ist also wieder sehr gross; jedenfalls tritt kein Einfluss des Auskochens der Flüssigkeit im

Sinne einer Vermehrung der Dämpfung hervor; eher das Gegentheil. Uebrigens gibt auch Colley an, dass er bei seinen Versuchen durch Auskochen oder durch Auspumpen für Entfernung aller aufgelösten Gase gesorgt habe.

Was die Bestimmung des Widerstandes der Zelle bei den Versuchen mit *blanken* Zinkelectroden nach der Kohlrausch'schen Methode anlangt, so ist diese schwer auszuführen, weil das Telephon nicht zum Schweigen zu bringen ist und auch das Minimum sehr undeutlich ist. Hierbei ist man daher auch gar nicht sicher, ob die Minimumeinstellung wirklich den richtigen Widerstand ergibt, es scheint vielmehr, als ob bei blanken Zinkelectroden auch bei der Brückemethode mit Wechselstrom und Telephon der Widerstand der Zelle sich etwas zu hoch ergibt. Bei den vorstehenden Beobachtungen waren solche genaueren Widerstandsmessungen der Zelle auch weiter nicht erforderlich, weil der Widerstand aus den ungefähren Dimensionen und der bekannten Concentration der Lösungen mit hinreichender Sicherheit geschätzt werden konnte um die grosse Abweichung des Dämpfungswiderstandes von dem wahren Widerstand der Zelle festzustellen.

Nachdem die vorstehend beschriebenen Versuche zu dem Resultate geführt hatten, dass ein Einfluss der absorbirten Luft auf das Verhalten der Zelle gegenüber schwachen Strömen sich nicht nachweisen liess, lag der Gedanke nahe, nunmehr unter sonst ungeänderten Verhältnissen die Rolle, welche die Beschaffenheit der Electroden bei der Erscheinung spielt, genauer festzustellen. Einmal konnte vermuthet werden, dass es auf die Reinheit des Metalls ankommt in dem Sinne, dass bei reinem electrolytisch niedergeschlagenen Zink der anomale Dämpfungswiderstand nicht auftritt; sodann musste sich naturgemäss die Annahme aufdrängen, dass die glatte Beschaffenheit der Oberfläche der Electroden an der beobachteten Anomalie der Leitung wesentlich theilhaftig sei. Endlich musste auch das Verhalten des *amalgamirten* Zinks in Betracht gezogen werden. Die daraufhin angestellten Versuche führten, wie aus den weiter unten mitzutheilenden Beobachtungen hervorgehen wird, zu einem bestimmten Ergebniss. Wurden nämlich die Zinkplatten mit einer Schicht electrolytisch niedergeschlagenen Zinks bedeckt und dann in die Lösung gebracht,

so zeigte sich eine sehr wesentliche Vermehrung der Dämpfung, also eine Verminderung des Dämpfungswiderstandes. Die Grösse derselben hängt ganz von der Oberflächenbeschaffenheit der electrolytischen Schicht ab. Je feiner, dichter und gleichmässiger dieselbe ist, um so grösser ist der Dämpfungswiderstand der Zelle, um so mehr nähert sich also das Verhalten derselben dem Verhalten bei glatter Metalloberfläche; es ist dies gleichzeitig ein Beweis dafür, dass die Reinheit des Metalls an sich von keiner wesentlichen Bedeutung ist. In dem Maasse, wie die Cohärenz der erzeugten electrolytischen Schicht loser wird, je mehr sich also der erzeugte electrolytische Niederschlag in pulveriger und schwammiger Form darstellt nimmt die Dämpfung zu, d. h. vermindert sich der anomale Dämpfungswiderstand, bis es endlich eine bestimmte Dichte des zum Niederschlag verwendeten Stromes aufzufinden gelingt, bei welcher die Anomalie ganz beseitigt ist und die Zelle somit auch bei den schwächsten durch die Magnetschwingungen inducirten Dämpfungsströmen ihren normalen Widerstand ohne jeden scheinbaren Uebergangswiderstand besitzt. Diese Stromdichte hängt natürlich nur von der vorherigen Beschaffenheit der Electroden ab, sodass sich darüber vorläufig keine näheren Angaben machen lassen. Parallel mit dieser allmählichen Beseitigung der Anomalie der Dämpfung geht die Beobachtung, dass bei der Widerstandsbestimmung nach der Kohlrausch'schen Wechselstrommethode mit Telephon das Tonminimum mehr und mehr sich bestimmt markirt und schliesslich ein fast völliges Erlöschen des Tones erzielt wird. In derselben Weise wirkte natürlich ein constanter Strom, welchen man einige Zeit lang direct durch die Zelle schickt. Es zeigt sich sogleich bei darauf angestellter Dämpfungsbeobachtung eine mehr oder weniger beträchtliche Vergrösserung der Dämpfung, je nach der Dauer und Stärke des durch die Zelle geschickten Stromes. Ferner tritt, sobald man die Zelle unverändert stehen lässt und darauf wieder untersucht, eine mit der Zeit fortschreitende Wiederausbildung des anomalen Dämpfungswiderstandes ein, sodass also der Widerstand der Zelle nur kurze Zeit nach Herstellung der electrolytischen Schicht ein normaler bleibt.

Ganz ähnlich ist die Wirkung, welche das *Amalgamiren*

des Zinks hervorbringt. Sind die blanken Zinkelectroden frisch amalgamirt, so zeigt sich eine ganz wesentliche, ja unter Umständen vollständige Beseitigung der anomalen Dämpfung, welche aber nur sehr kurze Zeit nach Herstellung der Amalgamirung vorzuhalten scheint, indem zuerst ein ziemlich rasches Anwachsen des Dämpfungswiderstandes eintritt.

Ueberzieht man die Electroden mit einer dichten cohärenten feinkörnigen electrolytischen Schicht, so beträgt der scheinbare Uebergangswiderstand im allgemeinen einige Ohm, wie folgende Beobachtungen zeigen, bei denen das logarithmische Decrement und der nach der Kohlrausch'schen Methode mit Wechselstrom und Telephon bestimmte Widerstand einander gegenübergestellt sind und die Zelle aus einem kleinen mit 6,2 proc. Zinkvitriollösung gefüllten Becherglas bestand, in welchem die rechteckigen Electroden von 3,2 cm Breite einander gegenüberstanden; der Abstand der Electroden und die Höhe, bis zu welcher die Lösung eingefüllt wurde, war bei den verschiedenen Beobachtungen verschieden; die Höhe betrug 2 bis 5 cm, der Abstand zwischen 0,8 und 1,5 cm.

6,2 proc. Zinkvitriollösung mit electrolytisch überzogenen Zinkelectroden.

No.	log. Decr.	Widerst. mit Telephon	Widerst. ber. aus der Dämpfung	No.	log. Decr.	Widerst. mit Telephon	Widerst. ber. aus der Dämpfung
1	0,0611	3,182	6,18	6	0,07010	—	4,95
2	0,07695	2,2	4,15	7	0,0702	3,16	4,96
3	0,05949	2,925	6,61	8	0,05056	4,56	8,35
4	0,05376	3,5	7,54	9	0,06685	3,56	5,32
5	0,04805	4,67	8,87	10	0,05316	3,67	7,71

Es scheint hierbei, dass auch die Messungen des Widerstandes der Zelle mit Wechselstrom und Telephon etwas von der Beschaffenheit der Oberfläche der Electroden abhängig sind, indem auch nach dieser Methode bestimmt die Widerstände sich grösser ergeben, wenn die Dämpfungsmethode grössere Werthe liefert. Dies ist auch schon aus dem Grunde wahrscheinlich, weil die Zunahme der Deutlichkeit des Tonminimums, resp. das Verschwinden des Tones der Abnahme des Dämpfungswiderstandes parallel geht. Jedenfalls aber sind die nach der Wechselstrommethode gefundenen Widerstandswerthe als *obere Grenze* für den wirklichen Zellenwider-

stand anzusehen; und diese *obere* Grenze kommt dem letzteren ziemlich nahe, sodass die vorstehende Tabelle für unseren Zweck genügt. Ich konnte diese Frage vorläufig nicht genauer untersuchen, weil mir ein für genaue Messung der Dimensionen der Flüssigkeit geeignetes Gefäss fehlte; ich hoffe darauf zurückkommen zu können, sobald mir ein solches zur Verfügung steht.

Dass der zu dem normalen Widerstand der Flüssigkeitszelle hinzutretende Widerstand seinen Sitz wirklich nur auf den Uebergangsstellen zwischen Electroden und der Flüssigkeit hat und nicht etwa in dieser selbst, folgt schon indirect aus dem Umstand, dass seine Grösse nur von der Beschaffenheit der Electrodenoberfläche abhängig ist und durch geeignete Behandlung derselben innerhalb sehr weiter Grenzen von 0 bis mehreren Hundert Ohm variirt werden kann, letzteres natürlich nur bei sehr schwachen Strömen von der Grössenordnung der Dämpfungsströme, weil diese keine nennenswerthe electrolytische Ausscheidung herbeiführen; man kann es aber auch direct dadurch nachweisen, dass man unmittelbar hintereinander die Dämpfung bei zwei verschiedenen Abständen der Electroden beobachtet. In dem Falle, dass der anomale Dämpfungswiderstand sehr gross ist, sodass der eigentliche Flüssigkeitswiderstand gegen ihn fast verschwindet, darf die Aenderung der Electrodenentfernung keinen wesentlichen Einfluss auf das logarithmische Decrement der Schwingungen haben; in dem Falle, dass die Anomalie zwar vorhanden ist, aber nur wenige Ohm beträgt, muss die Differenz der aus den zugehörigen logarithmischen Decrementen berechneten Werthe der Widerstände der Zelle gleich dem Widerstand der Flüssigkeitsschicht sein, um welche die Zelle durch die Aenderung des Electrodenabstandes vermehrt resp. vermindert wird. Beides wurde durch die Beobachtung bestätigt. So fand sich bei grossem Dämpfungswiderstand für 2,5 cm Electrodenabstand in dem graduirten Cylinder das logarithmische Decrement 0,01838, für 1,5 cm 0,01876. — Um den zweiten Fall zu prüfen, wurde zwischen amalgamirten Zinkelectroden Zinkvitriollösung vom Procentgehalt 6,2 in den Cylinder gegeben und nach der Horsford'schen Methode der Widerstand von 1 cm Flüssigkeitsschicht auf 3,7 Ω ermittelt. Es wurde da-

bei die obere Electrode est in 2,5 cm, sodann in 1,5 cm Abstand von der unteren gebracht. Vor und nach dieser Widerstandsermittlung mit constantem Strom wurde je eine Dämpfungsbeobachtung ausgeführt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

No.	log. Decr. bei 1,5 cm El.-Abst.	log. Decr. bei 2,5 cm El.-Abst.	log. Decr. d. Luft- dämpfung	dar. Wider- stand des Stromkreises für 2,5 cm Abstand	dar. Wider- stand des Stromkreises für 1,5 cm Abstand	Differenz beider Werthe
1	0,04464	0,03671	0,01222	14,86 Ω	11,23 Ω	3,63 Ω
2	0,05733	0,0437	0,01222	11,56 Ω	8,06 Ω	3,5 Ω

Die Uebereinstimmung ist zwar nur eine mässige; aber die Abweichungen erklären sich hinlänglich dadurch, dass der Cylinder nicht zur genauen Einstellung eingerichtet war, ferner durch die Veränderlichkeit des Dämpfungswiderstandes an sich. Es ist noch zu bemerken, dass vor der Beobachtung Nr. 2 längere Zeit hindurch ein constanter Strom zuerst in der einen, dann in der anderen Richtung durch die Zelle geschickt wurde, wodurch die Vergrösserung der Dämpfung hervorgerufen wurde.

In welcher Weise die Dämpfung durch längeres unverändertes Stehenlassen der Zelle abnimmt, zeigen z. B. folgende Beobachtungen. Eine mit electrolytisch überzogenen Zinkelectroden versehene Zelle hatte zuletzt das logarithmische Decrement 0,06581 ergeben; sie stand darauf 14 Tage lang vor äusseren Verunreinigungen geschützt unter der Glasglocke und ergab nach dieser Zeit bei der Dämpfungsbeobachtung das Decrement 0,02698 (Luft d. 0,01429); die Telephonbrückenbestimmung lieferte den Widerstand 4,601. Darauf wurde ein constanter Strom 10 Minuten hindurch in der einen, 10 Minuten hindurch in der anderen Richtung durch die Zelle geschickt; die hiernach angestellte Beobachtung ergab das logarithmische Decrement 0,03946. Dieselbe Zelle stand darauf wieder zwei Tage lang unverändert, wodurch das logarithmische Decrement von Neuem auf 0,02996 sank. Die Telephonbrückenbestimmung ergab diesmal 4,56, also bis auf 1 Proc. in Uebereinstimmung mit der ersten Bestimmung.

Endlich mögen noch einige Beobachtungen angeführt werden, aus denen hervorgeht, dass man durch fortgesetzte Electrolysirung und Anwendung grösserer Stromdichten schliesslich dahin gelangt, dass der durch die Dämpfungsbeobachtung ermittelte Widerstand innerhalb der Grenzen der bei der Widerstandsbestimmung von Electrolytzellen vorkommenden Fehler in Uebereinstimmung mit dem nach der Telephonbrückenmethode erhaltenen Werth steht.

Es wurde hierbei zuerst eine Lösung vom specifischen Gewicht 1,165 angewendet; mit blanken glatten Zinkelectroden wurde zunächst das logarithmische Decrement 0,02081 erhalten, welches durch Stehenlassen der Zelle bis auf 0,01895 sank. Darauf wurden einige Tage hindurch schwächere Ströme, von 0,18 bis 0,6 A. zur Electrolysirung der Zinkplatten benutzt, hierdurch gelang es allmählich das logarithmische Decrement bis auf 0,0951 zu steigern. An dem Tage, welcher auf diese Beobachtung folgte, war das logarithmische Decrement wieder auf 0,05655 gesunken; nachdem ein Strom von 1,9 A. längere Zeit durch die Zelle gegangen war, stieg das logarithmische Decrement wieder bis auf 0,1052. Um frische Lösung zu verwenden, wurde darauf jede Electrode eine halbe Stunde lang durch einen Strom von 2 A. electrolysirt und darauf in das Becherglas frische Lösung derselben Concentration gebracht. Es ergab sich das logarithmische Decrement 0,1122, woraus als Widerstand der Zelle 2,237 berechnet wurde, während die Telephonbrückenbestimmung 2,22 mit einer Genauigkeit von 1 Proc. lieferte.

Dieselben Electroden wurden darauf¹⁾ in eine *concentrirte* Zinkvitriollösung gebracht. Es fand sich das logarithmische Decrement gleich 0,0930 (Luftd. 0,01377); die Telephonbrückenbestimmung ergab 2,045 Ω . Nachdem einige Minuten hindurch ein Strom von 0,6 A. durch die Zelle gegangen war, betrug das logarithmische Decrement 0,1043, welches bald wieder abnahm. Alsdann wurde in jeder Richtung ca. 20 Minuten lang ein Strom von 0,6 A. durch die Zelle geschickt, wodurch das logarithmische Decrement auf 0,1162 stieg. Es würde sich hieraus etwa 2,1 Ω für den Widerstand der Zelle

1) Zwei Tage später.

ergeben. Bei einer späteren Beobachtung endlich fand sich für die Zelle das logarithmische Decrement 0,1071; es wurde, als 2,5 Ω metallischer Widerstand in den Multiplicator eingeschaltet wurde, ebenfalls 0,1071 für das logarithmische Decrement gefunden, sodass hiernach der Widerstand der Zelle 2,5 Ω betragen würde. Die Telephonbrückenbestimmung, welche unmittelbar nach der Dämpfungsbeobachtung ausgeführt wurde, ergab 2,53 Ω .

Diese Beobachtungen zeigen also im einzelnen den oben im allgemeinen charakterisirten Gang der Erscheinung. Die Fläche der Electroden betrug bei den vorstehenden Versuchen ca. 10 cm².

Analoge Beobachtungen wurden nun mit einer 6,4 proc. Cu SO₄-Lösung zwischen Kupferelectroden angestellt. Mit blankgefeilten Kupferplatten ergab sich das logarithmische Decrement 0,02601 bei der ersten Beobachtung, während die Telephonbrückenbestimmung 5,26 Ω lieferte. Am nächsten Tage war das logarithmische Decrement auf 0,01976 gesunken (Luftd. 0,01294). Alsdann wurden die Electroden durch einen Strom von 0,45 A. jede ca. 17 Minuten lang electrolytisch überzogen und darauf wieder die Zelle zusammengesetzt; nach der Telephonbrückenbestimmung betrug der Widerstand der Zelle 4,685 Ω ; das logarithmische Decrement wurde zu 0,03527 gefunden, der Dämpfungswiderstand also immer noch beträchtlich gross. Zunächst gelang es nicht, durch fortgesetztes Ueberziehen der Electroden mit electrolytischem Kupfer die Dämpfung wesentlich weiter zu steigern; dies glückte erst, nachdem die Kupferplatten amalgamirt worden waren, indem so die erzeugten electrolytischen Schichten loser auf den Electroden auflagen. Hierdurch wurde wieder eine innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Beobachtungen hinreichende Uebereinstimmung zwischen der Dämpfungs- und Telephonbrückenbestimmung erzielt. So ergaben sich folgende zusammengehörigen Werthe:

1. Logarithmisches Decrement 0,06232; daraus Widerstand berechnet 6,074; Telephonbrückenbestimmung 6,22.

2. Logarithmisches Decrement 0,05912; 6,5 Ω eingeschaltet ergaben die Dämpfung 0,05911, sodass der Zellenwiderstand 6,5 Ω beträgt; nach der Telephonbrückenbestimmung 6,505.

3. Logarithmisches Decrement 0,05625; Dämpfung durch $7 \, \Omega$ 0,05675, durch $7,5 \, \Omega$ 0,05405.

Es ergibt sich daraus, dass zufolge der Dämpfung der Zellenwiderstand ca. $7 \, \Omega$ beträgt; auf der Telephonbrücke ergibt sich 7,03.

Bei den vorstehenden Beobachtungen war die mit der Flüssigkeit in Berührung befindliche Electrodenfläche ca. $700 \, \text{mm}^2$; auch der Abstand war etwas grösser als bei den Beobachtungen an Zinkvitriol; daher sind die Widerstände der Zelle grösser als bei jenen.

Genau dasselbe Verhalten wie Zinkelectroden in Zinkvitriollösung und Kupferelectroden in Kupfervitriollösung zeigten Silberelectroden in Silbernitratlösung. Durch gütige Vermittelung des Hrn. Dr. E. Wohlwill war ich in der Lage, von der Norddeutschen Affinerie hierselbst bezogenes electrolytisch reines Silber zu verwenden. Es lag mir daran zu constatiren, dass die Reinheit des Materials von keinem Einfluss auf die Erscheinung ist. Die Silberelectroden waren $2,5 \, \text{cm}$ breit, ihre Berührungsfläche mit der Flüssigkeit und ihr Abstand waren bei den einzelnen Versuchen verschieden; die Concentration der Lösung war eine mittlere, wurde aber nicht besonders bestimmt, weil sich aus den früheren Versuchen kein Einfluss der Concentration hatte constatiren lassen. Bei blanken Silberelectroden war die Dämpfung sehr gering; das logarithmische Decrement bei eingeschalteter Silbernitratzelle betrug ca. 0,01500, während es bei Luftdämpfung 0,01334 war. Auf der Telephonbrücke zeigte sich wieder, dass das Minimum ziemlich undeutlich war; die Bestimmung ergab $3,27 \, \Omega$ für den Widerstand der Zelle. Eine Beobachtung am folgenden Tage ergab ungefähr dieselben Werthe. Darauf wurden die beiden Electroden ca. 1 Stunde lang durch einen Strom von $0,1 \, \text{A.}$ mit einer electrolytischen Silberschicht durch Zersetzung der AgNO_3 -Lösung überzogen und darauf wieder in eine Zelle mit frischer Lösung gebracht. Bei der darauf folgenden Dämpfungsbeobachtung betrug das logarithmische Decrement 0,02646; die Telephonbrücke lieferte für den Widerstand $1,06 \, \Omega^1$; die Electroden waren etwa $0,65 \, \text{cm}$

1) Das Minimum war hier wieder infolge der Electrolysirung sehr markirt, es trat fast völliges Verschwinden des Tones ein.

von einander entfernt; ihre mit der Flüssigkeit in Berührung stehende Fläche war 625 mm². Nachdem die Zelle unverändert bis zum nächsten Tage gestanden hatte, war das logarithmische Decrement wieder auf 0,0153 gesunken. Die Electroden wurden neuerdings durch einen Strom von 0,25 A. electrolytisch überzogen und in das Becherglas mit der Lösung gebracht; hierauf wurde schon das logarithmische Decrement 0,04004 erhalten; es zeigte sich allerdings binnen verhältnissmässig kurzer Zeit (etwa $\frac{1}{4}$ Stunde) eine Abnahme des logarithmischen Decrements bis auf 0,03050 (Luftd. 0,01350); die Telephonbrückenbeobachtung lieferte hier 3,69 Ω . Stehenlassen der Zelle bis zum nächsten Tage hatte wieder ein Sinken des logarithmischen Decrements auf 0,01815 zur Folge (Luftd. 0,0142); nachdem jede Electrode etwa 1 Stunde lang durch einen Strom von 0,35 A. electrolytisch überzogen worden war, war das logarithmische Decrement der wieder zusammengestellten Zelle auf 0,0434 gestiegen; die Telephonbrücke ergab für dieselbe 3,838 Ω (das Verschwinden des Tones war hier so sicher zu beobachten, dass die einzelnen Bestimmungen um weniger als 0,1 Proc. von einander abweichen). Nachdem eine Unterbrechung von einigen Tagen eingetreten war, wurden die Electroden wieder durch einen Strom von 0,45 A. electrolytisch überzogen, wodurch ein logarithmisches Decrement von ca. 0,0510 erzielt wurde, während die Telephonbrücke für dieselbe Zelle 2,39 Ω ergab. Dadurch, dass nach der Brückenbeobachtung einige Minuten lang ein Strom von 0,8 A. nach beiden Richtungen durch die Zelle geleitet wurde, gelang es das logarithmische Decrement auf 0,0825 zu steigern. Am nächsten Tage war das logarithmische Decrement der unverändert gelassenen Zelle wieder auf 0,02732 gesunken; dadurch dass durch die Zelle zu wiederholten Malen, immer einige Minuten, Ströme von ca. 0,8 A. nach beiden Richtungen geleitet wurden, wurde das logarithmische Decrement schliesslich auf 0,09606 gebracht. Dieses würde etwa einem Widerstande von 3 Ω entsprechen, während der auf der Telephonbrücke gemessene Widerstand, wie schon erwähnt, 2,39 Ω betrug. Der scheinbare Uebergangswiderstand war also durch die angegebene Behandlung der Electroden bis auf 0,6 Ω herabgedrückt. Weiter wurden die

Versuche mit Silberelectroden in Silbernitratlösung nicht fortgesetzt, weil die erhaltenen Resultate schon völlig hinreichten, um die Analogie des Verhaltens des Silbers mit den übrigen untersuchten Metallen festzustellen und bei Anwendung zu starker Ströme es sich als schwierig erweist, haltbare Silberniederschläge zu erzielen, indem durch Bildung von Silberfäden die Electrode, an welcher der Niederschlag erzeugt wird, sich gewissermaassen vorschiebt, sodass das Silber nicht mehr an der eigentlichen Kathode, sondern in der Flüssigkeit selbst an den schon vorhandenen Silberfäden abgeschieden wird und die Silberfäden schliesslich die Flüssigkeit durchwachsen.

Wie schon oben angegeben, wirkt in gleicher Weise wie das Ueberziehen der Electroden mit einer electrolytischen Schicht desselben Metalles das *Amalgamiren* frischer blanker Metallplatten. Es wurden in dieser Beziehung Versuche mit Zinkplatten in Zinksulfatlösung und Kupferplatten in Kupfersulfatlösung angestellt. Die zu den früheren Versuchen benutzten Zinkplatten wurden zunächst möglichst sorgfältig glatt und blank gefeilt und mit Smirgelpapier polirt, darauf in ein Becherglas gebracht und dieses mit Zinksulfatlösung vom specifischen Gewicht 1,102 gefüllt. Der Abstand der Electroden betrug 0,75 cm, ihre Berührungsfläche mit der Flüssigkeit war 2,95 cm hoch, ihre Breite 3,2 cm. Die so gebildete Flüssigkeitszelle ergab beim Einschalten in den Multiplicator das logarithmische Decrement 0,01831; das logarithmische Decrement der Luftdämpfung betrug 0,01493. Am nächsten Tage wurden die Zinkplatten amalgamirt und wieder in das mit derselben Lösung gefüllte Becherglas gebracht. Der Abstand der Electroden war jetzt 1,25 cm; ihre Breite 3,2 cm.; die Höhe der Berührungsfläche mit der Flüssigkeit 2,9 cm. Es ergab sich nach Einschaltung der Zelle das logarithmische Decrement 0,07816, während das logarithmische Decrement der Luftdämpfung 0,01755 betrug. Der daraus berechnete Widerstand der Zelle wird $4,575 \Omega$, während der aus den Dimensionen der Flüssigkeitsschicht und dem specifischen Gewicht der Lösung unter Zugrundelegung der in Kohlrausch, Prakt. Physik, für die Temperatur von 17° angegebenen Leitungsfähigkeit (die Zimmertemperatur war etwa 17°) berechnete

Widerstand 4,483 ergibt. In Berücksichtigung des Umstandes, dass die Zelle nicht für genaue Längenmessungen eingerichtet war, die angegebenen Dimensionen demnach als natürlich möglichst genau bestimmte Näherungswerthe anzusehen sind, ist diese Uebereinstimmung immerhin befriedigend und berechtigt zu dem Schluss, dass das Amalgamiren frischer, blanker Zinkelectroden die Anomalie des Dämpfungswiderstandes beseitigt. Die Bestimmung desselben Flüssigkeitswiderstandes mittels der Telephonbrücke, welche leider erst einige Stunden nach der Dämpfungsbeobachtung vorgenommen wurde, ergab einen etwa $1,5 \Omega$ zu grossen Widerstand; die unmittelbar nach der Brückenbestimmung vorgenommene neue Dämpfungsbeobachtung zeigte, dass auch das logarithmische Decrement inzwischen auf 0,0661 gesunken war, und die darauf einige Tage mit derselben ungeänderten und vor Verunreinigungen geschützten Flüssigkeitszelle vorgenommenen successiven Beobachtungen zeigten ein andauerndes Abnehmen der logarithmischen Decremente bis auf 0,02985, also dasselbe Verhalten wie electrolytisch überzogene Electroden.

Amalgamirte Kupferelectroden verhielten sich analog. Zunächst wurden blank gefeilte und polirte Kupferplatten aus electrolytisch reinem Kupfer (dasselbe verdanke ich der Gefälligkeit des Hrn. Dr. E. Wohlwill) in das Becherglas mit concentrirter Kupfersulfatlösung gebracht, die so gebildete Zelle ergab das logarithmische Decrement 0,0316, während das logarithmische Decrement der Luftdämpfung 0,01467 war und der Zellenwiderstand mit der Telephonbrücke unmittelbar nach der Dämpfungsbeobachtung gleich $3,917 \Omega$ gefunden wurde. Der anomale Dämpfungswiderstand ist also nicht gerade allzu beträchtlich, er beträgt aber immerhin noch ca. 20Ω . Nachdem die Platten darauf amalgamirt waren und mit derselben Lösung zu einer Zelle zusammengestellt wurden, war das logarithmische Decrement 0,0979, woraus für den Zellenwiderstand 3,056 folgt. Die unmittelbar vor der Dämpfungsbeobachtung vorgenommene Messung auf der Telephonbrücke hatte $3,00 \Omega$ ergeben. Somit scheint auch in diesem Falle durch das Amalgamiren die Dämpfungsanomalie beseitigt.

Das Ergebniss der vorstehend beschriebenen Versuche

lässt sich also folgendermaassen zusammenfassen. Gehen durch eine sogenannte unpolarisirbare Flüssigkeitszelle die Dämpfungsströme eines schwingenden Magnets, so entspricht die Dämpfung im allgemeinen nicht dem in der Schliessung befindlichen von den metallischen und zersetzbaren Leitern herrührenden Widerstand, sondern es tritt ein scheinbarer Uebergangswiderstand hinzu, welcher seinen Sitz an den Berührungsflächen der Electroden mit dem flüssigen Leiter hat. Derselbe hängt ab von der Beschaffenheit der Electroden. Sind deren Oberflächen blank und glatt polirt, so ist er sehr beträchtlich; durch Ueberziehen der Electroden mit electrolytischen Schichten wird er vermindert, und zwar in dem Maasse, als die Structur dieser Schichten loser und pulveriger wird; er kann auf diese Weise gänzlich zum Verschwinden gebracht werden. In derselben Weise wirkt das Amalgamiren frisch gefeilter und polirter Metallflächen. Hat man diesen Zustand erreicht, so gehen also auch sehr schwache Ströme durch die Flüssigkeitszelle wie durch einen gewöhnlichen metallischen Widerstand, es ist dann weder Polarisation noch ein Uebergangswiderstand nachzuweisen.

Es ist nun von Interesse, die Grösse der durch den schwingenden Magnet inducirten electromotorischen Kräfte wenigstens annähernd zu schätzen. Es kommt hierbei, da die Schwingungsdauer constant ist, auf die Schwingungsamplitude an. Bei den Beobachtungen betrug die Amplitude meistens im Durchschnitt 100 bis 25 Scalentheile nach jeder Seite des Nullpunktes; die Scala hatte einen unveränderlichen Abstand vom Spiegel; eine Ablenkung von 100 Scalentheilen wurde durch einen Strom von 0,00003576 A. hervorgebracht. In der früher angegebenen Weise wird daraus die electromotorische Kraft, welche einer Schwingung von 100 Scalentheilen nach jeder Seite entspricht, zu 0,0000122 V. berechnet. Die Aichung des Galvanometers wurde, da es nur auf den ungefähren Werth der durch Induction erzeugten electromotorischen Kraft ankam, mit Hülfe von noch wenig gebrauchten (also weit von der Entladung entfernten) Accumulatoren bewirkt, deren electromotorische Kraft gleich 1,95 V. angesetzt wurde. Da im allgemeinen Schwingungen bis zu weniger als 25 Scalentheilen nach jeder Seite beobachtet wurden und das logarithmische

Decrement hierbei sich innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler als constant erwies, so ergibt sich also, dass selbst bei electromotorischen Kräften von weniger als 0,000003 V. die Ströme die sogenannten unpolarisirbaren Flüssigkeitszellen, wenn nur die Electroden die oben angegebene Beschaffenheit haben, wie gewöhnliche metallische Leiter durchfliessen. Damit ist der Nachweis geliefert, dass es möglich und zwar nicht sonderlich schwierig ist, selbst gegenüber den schwächsten Spannungen, den Uebergangswiderstand vollkommen zu beseitigen. Was nun die Natur dieses Uebergangswiderstandes in den Fällen, wo er auftritt, anlangt, so scheint es verfrüht zu sein, aus den vorliegenden Versuchen eine endgültige Erklärung für denselben abzuleiten. Man könnte wohl, was ich allerdings nur vermuthungsweise aussprechen möchte, hauptsächlich zwei Erklärungsgründe anführen. Entweder tritt zu der Anode dem sich dort abspielenden chemischen Vorgang (Verbindung des Metalls mit SO_4) eine Gegenkraft entgegen, welche mit der Cohäsion der Metallmolecüle zunimmt, wodurch offenbar eine schlechter leitende Uebergangsschicht hervorgerufen werden kann; oder es bildet sich beim Eintauchen der Metallplatten in die Flüssigkeit eine solche vielleicht dadurch, dass die Platten die Flüssigkeit auf ihrer Oberfläche verdichten, ein Vorgang, welchen bekanntlich Wilhelmy¹⁾ durch Capillaritätsuntersuchungen veranlasst, annehmen zu müssen glaubte. Für die letztere Annahme würde wohl die schnelle Veränderlichkeit des Uebergangswiderstandes mit der Zeit, sowie auch seine Abhängigkeit von der äusseren Structur der Oberfläche sprechen, denn es ist klar, dass ein solcher eventuell vorhandener Verdichtungs Vorgang um so leichter und schneller eintritt, je glatter und regelmässiger die Berührungsfläche zwischen dem Metall und der Flüssigkeit ist. Jedoch wird endgültig die Natur dieses Uebergangswiderstandes nur durch weitere experimentelle Untersuchungen aufzuklären sein, weswegen ich diese Vermuthungen nicht weiter verfolgen möchte. Immerhin dürften die vorbeschriebenen Versuche auch aus dem Grunde einiges Interesse beanspruchen, weil sie aufs neue zeigen, dass die Vor-

1) Wilhelmy, Pogg. Ann. **119**. p. 121. 122.

gänge in den sogenannten unpolarisirbaren Zellen nicht so einfach sind, wie man gewöhnlich annimmt, was ja auch die kürzlich publicirten Untersuchungen von Koch und Wüllner gezeigt haben. Zu denselben bilden sie gewissermaassen ein Gegenstück insofern, als es sich bei jenen um sehr grosse, bei den vorstehenden Versuchen um sehr kleine electromotorische Kräfte handelt.

Hamburg, Phys. Staatslaboratorium, Mai 1892.