DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XVI.

**I. Ueber die Beziehungen zwischen der galvanischen
Polarisation und der Oberflächenspannung des
Quecksilbers;
von Arthur König.**

Mit eingeschalteten Bemerkungen von H. Helmholtz.

(Hierzu Taf. I Fig. 1—10.)

§ 1. Die von Thomas Young¹⁾, Laplace²⁾, Poisson³⁾ und Gauss⁴⁾ mathematisch begründete Theorie der zuerst von Leonardo da Vinci⁵⁾ beobachteten Capillarerscheinungen betrachtet die in Flüssigkeitsoberflächen auftretenden Kräfte als Functionen gewisser Constanten, welche nur abhängig seien von der Natur dieser Flüssigkeit, beziehungsweise der beiden sich in der gemeinsamen Oberfläche berührenden Flüssigkeiten. Beim Hindurchleiten eines galvanischen Stromes durch eine solche Trennungsfläche, speciell in dem Fall, wo diese einerseits von Quecksilber gebildet wurde, waren allerdings mehrfach Formänderungen derselben beobachtet

1) Th. Young, Phil. Trans. 1805. Mit Zusätzen abgedruckt in Th. Young, A course of lectures on natural philosophy and the mechanical arts. London 1807. 2. p. 649. Eine nicht mathematische Theorie der Capillaritätserscheinungen findet sich in demselben Werke. 1. p. 618.

2) Laplace, Oeuvres de Laplace. 4. p. 389 u. 462. Par. 1845.

3) Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire. Par. 1831.

4) Gauss, C. F. Gauss' Werke. 5. p. 29. Gött. 1867.

5) Die hierauf bezüglichen Aufzeichnungen Leon. da Vinci's finden sich in seinem Code atlantique genannten Manuscripte, welches in der Biblioteca Ambrosiana zu Mailand aufbewahrt wird. Vgl. Libri, Histoire des sciences mathématiques en Italie. 3. p. 35, 36 und 54. Par. 1840.

worden, und zwar von Henry¹⁾, Gerboin²⁾, Erman³⁾, Hellwig⁴⁾, Sérullas⁵⁾, Herschel⁶⁾, Pfaff⁷⁾, Runge⁸⁾, Nobili⁹⁾, Draper¹⁰⁾, Paalzow¹¹⁾, Gore¹²⁾ und Wright¹³⁾; aber man hatte niemals diese Thatsachen einer genaueren theoretischen Erörterung und kritischen Sichtung unterzogen. Erst durch die Versuche des Hrn. Lippmann¹⁴⁾ wurde nachgewiesen, dass auch der zwischen den beiden Flüssig-

1) W. Henry, Nicholson's Journ. **4.** p. 223. 1801. Vgl. Gilb. Ann. **6.** p. 369. 1800.

2) A. C. Gerboin, Ann. de chimie. **41.** p. 196. an X (1801/2.) Vgl. Gilb. Ann. **11.** p. 340. 1802.

3) P. Erman, Gilb. Ann. **32.** p. 261. 1809. Vgl. eine auf diese Abhandlung bezügliche Bemerkung J. S. C. Schweigger's in Schweigg. Journ. **48.** p. 324. 1826.

4) Vgl. die eben citirte Abhandl. von P. Erman.

5) G. S. Sérullas, Journ. de phys., de chim. et d'hist. natur. **91.** p. 170. 1820. und **93.** p. 115. 1821. — Ann. de chim. et de phys. (2) **34.** p. 192. 1827.

6) J. F. W. Herschel, Phil. Trans. **1.** p. 162. 1824. Vgl. Ann. of phil. 1824. p. 233. Schweigg. Journ. **42.** p. 118. 1824 u. **44.** p. 177. 1825. Pogg. Ann. **1.** p. 351. 1824. Ann. de chim. et de phys. (2) **28.** p. 280. 1825. — Edinb. Journ. of Sc. 1825 II. p. 193.. Vgl. Schweigg. Journ. **48.** p. 246. 1826.

7) C. H. Pfaff, Schweigg. Journ. **48.** p. 190. 1826. Vgl. eine diese Beobachtungen betreffende Bemerkung von J. S. C. Schweigger in Schweigg. Journ. **48.** p. 249. 1826.

8) F. F. Runge, Pogg. Ann. **8.** p. 107. 1826. Pogg. Ann. **15.** p. 95. 1829. Pogg. Ann. **16.** p. 304. 1829. Pogg. Ann. **17.** p. 472. 1829.

9) L. Nobili, Bibl. univ. **35.** p. 261. 1827. Vgl. Schweigg. Journ. **54.** p. 40. 1828.

10) J. W. Draper, Phil. Mag. (3). **26.** p. 185. 1845. Vgl. Pogg. Ann. **67.** p. 284. 1846.

11) A. Paalzow, Pogg. Ann. **104.** p. 413. 1858.

12) G. Gore, Proc. of the Roy. Soc. of Lond. **10.** p. 235. 1859. — **11.** p. 177. 1861. Vgl. Phil. Mag. (4). **22:** p. 555. 1861. — Proc. of the Roy. Soc. of Lond. **11.** p. 491. 1861. Vgl. Phil. Mag. (4). **24.** p. 401. 1862. — Proc. of the Roy. Soc. of Lond. **11.** p. 504. 1861. Vgl. Phil. Mag. (4). **24.** p. 403. 1862.

13) T. S. Wright, Phil. Mag. (4). **19.** p. 129. 1860.

14) G. Lippmann, Pogg. Ann. **149.** p. 546. 1873. Vgl. Compt. rend. **76.** p. 1407. 1873. — Ann. de chim. et de phys. (5). **5.** p. 494. 1875. — (5). **12.** p. 265. 1877. — Compt. rend. **85.** p. 142. 1877. — Wied. Ann. **11.** p. 316. 1880.

keiten bestehende Potentialunterschied von Einfluss auf die Grösse der Capillarconstante ist. Das allgemeine Interesse, welches diese Versuche und die sich an die erste sie betreffende Abhandlung anknüpfende Controverse zwischen Hrn. Lippmann und Hrn. Quincke¹⁾ hervorriefen, veranlasste Hrn. Geheimrath Helmholtz, nachdem er zuvor bereits einige diesen Gegenstand betreffende Vorarbeiten im hiesigen physikalischen Institute der Universität hatte vornehmen lassen, mich aufzufordern, die Lippmann'schen Resultate einer experimentellen Prüfung zu unterziehen und zugleich das Quecksilber nicht nur in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure, sondern auch in Berührung mit anderen Säuren sowie mit verschiedenen Salzlösungen zu polarisiren.

§ 2. Abweichend von den bisherigen Methoden zur Messung der Capillarconstanten des Quecksilbers, welche auf der Messung der Depression in Capillarröhren oder der Höhe ausgedehnter, auf horizontaler Unterlage liegender Tropfen beruhten, sollte es hier einmal versucht werden, die Oberflächenspannung durch Beobachtung der Krümmung an dem Scheitel eines Quecksilbertropfens oder vielmehr einer Capillarfläche, welche mit der oberen Hälfte eines freiliegenden Tropfens congruent ist, zu bestimmen. Hierbei war man unabhängig von der Adhäsion zwischen Quecksilber, Flüssigkeit und Glas, was um so günstiger, als bei früheren Messungen der Oberflächenspannung sich gerade diese Adhäsion sehr veränderlich gezeigt hatte und eine Fehlerquelle bildete.

Um nun solche Capillarflächen mit Leichtigkeit unter einer den galvanischen Strom leitenden Flüssigkeit herstellen zu können, wurde nach Angabe des Hrn. Geheimrath Helmholtz folgender Apparat angefertigt. Eine ungefähr 100 mm im Durchmesser haltende Glasschale *a* (Fig. 1) ist an ein U-förmig gebogenes Rohr *b* angeschmolzen, dessen zweiter Schenkel bei *c*, etwas höher als der obere Rand der Schale, rechtwinkelig umbiegt, und dann, nachdem er eine kurze Strecke horizontal verlaufen, wiederum U-förmige Gestalt

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

erhält. An den zweiten kürzeren Schenkel dieses Theiles ist ein Gefäss n angeschmolzen, dessen Durchschnitt Fig. 2 in natürlicher Grösse zeigt. Der scharfe Rand oo (Fig. 2) bildet einen Kreis von 9,00 mm im Durchmesser und liegt ungefähr 15 mm tiefer als der obere Rand der Schale a (Fig. 1). Indem man mm (Fig. 2) mit einem planparallelen Glase bedeckt und hierauf eine Dosenlibelle setzt, kann man vermittelst der Schrauben, die an dem Gestell angebracht sind, welches den ganzen bisher beschriebenen Apparat trägt, dem Rande oo eine horizontale Stellung geben. Füllt man nun diesen Apparat mit Quecksilber, sodass in dem horizontalen Theile der Röhre bei c (Fig. 1) keine Luftblasen mehr vorhanden sind, und die Schale a fast völlig gefüllt ist, so tritt bei d das Quecksilber kuppenförmig hervor.

Der zweite U-förmige Theil war in das Gefäss ee eingesenkt, welches bis f mit einer der benutzten electrolytischen Flüssigkeiten gefüllt war.

Die Zuleitung der Electricität, welche die Polarisirung der Quecksilberkuppe bei d bewirkte, geschah durch einen bei g eingeschmolzenen Platindraht i und zwei Platinbleche p_- und p_+ , welche in die Flüssigkeit des Gefässes ee eintauchten. Ueber die benutzte Stromverzweigung wird weiter unten Näheres angegeben.

Gerade über der Quecksilberkuppe war ein rechtwinkliges Prisma h mit einer horizontal gestellten Kathetenfläche in die Flüssigkeit eingesenkt. In einer Entfernung von 794 mm von der anderen verticalen Kathetenfläche des Prismas war parallel zu ihr eine quadratische mit weissem Papier überzogene Glastafel aufgestellt, deren Seitenlänge 257 mm betrug, und in deren Mitte eine runde Oeffnung von ungefähr 50 mm Durchmesser eingeschliffen war. Wenn man durch diese Oeffnung nach dem oben erwähnten Prisma blickte, so sah man infolge der totalen Reflexion an der Hypotenusenfläche des Prismas und der Reflexion an der als Convexspiegel wirkenden Quecksilberkuppe ein aufrechtes verkleinertes Bild dieses weissen Schirmes. Vermittelst eines Ophthalmometers, welches unmittelbar hinter dieser Oeffnung, also da, wo wir uns soeben das Auge des Beobachters

dachten, aufgestellt war, konnte man dann die Grösse dieses Bildes messen. Diese Messungen wurden in einem dunklen Zimmer vorgenommen; nur der weisse Schirm war durch zwei kleine unmittelbar vor ihm stehende Lampen beleuchtet, deren Licht, soweit es nicht zu diesem Zwecke diente, in geeigneter Weise abgeblendet war. Das hierdurch entstehende helle, weisse Bild zeichnete sich auf einem völlig schwarzen Hintergrunde recht scharf ab. Dasselbe war, wie Fig. 3 zeigt, welche die beiden durch das Ophthalmometer hervorgebrachten Bilder im Zustande der Berührung darstellt, einigermassen verzerrt. Die schwach gekrümmten Seiten ermöglichten eine sehr scharfe Einstellung des Berührungsmomentes, so dass bei völliger Ruhe des Bodens, wie sie leider nur zu selten eintrat, mehrere Messungen desselben Bildes nur einen Unterschied von höchstens $\frac{1}{150}$ mm ergaben. Eine der Hauptschwierigkeiten, welche sich bei der Vornahme dieser Messungen einstellte, bestand nämlich darin, dass die Quecksilberkuppe trotz der Aufstellung des Apparates auf einem isolirten Pfeiler fast beständig infolge des Zitterns des Erdbodens in Bewegung begriffen war. Diese so störend einwirkenden Erschütterungen, welche eine deutliche Spiegelung in der Quecksilberkuppe meistens verhinderten, wurden veranlasst durch die für Beobachtungen der vorliegenden Art ungünstige Lage des hiesigen physikalischen Institutes in unmittelbarer Nähe zweier verkehrsreichen und nicht asphaltirten Strassen. Es gelang nur durch Vornahme der schliesslichen Messungen in später Abendstunde, wo wenigstens für Bruchtheile von Minuten keine Schwankungen zu bemerken waren, einigermassen genaue Resultate zu erzielen.

An Stelle des weissen quadratischen Schirmes wurde anfänglich der Abstand zweier mit Flachbrennern versehenen Lampen benutzt, welche mit der schmalen Seite der Flamme gegen das Prisma gekehrt waren. Bald zeigte sich jedoch, dass bei dieser Methode weniger genaue Messungen vorzunehmen waren, theils weil die durch das Ophthalmometer beobachteten Flammenbilder immer etwas astigmatisch waren, und theils weil die genaue Deckung zweier Flammenbilder

oder die genaue Lage eines Flammenbildes in der Mitte zweier anderen viel schwieriger einzustellen ist, als die Berührung zweier weissen, geeignet geformten Felder.

Es wurde auch einmal der Versuch gemacht, die Krümmung der Quecksilberkuppe in der Weise zu messen, dass man das Prisma wegnahm und ein Mikroskop senkrecht über ihr aufstellte. Ein kleines weisses quadratisches Papierblatt, durch welches das Objectiv in der Mitte hindurchgesteckt war, sollte als sich spiegelndes Object benutzt werden. Bald zeigte sich aber, dass zur Zeit der grössten Ruhe des Bodens, also am späten Abend, die passende Erleuchtung des weissen Blattes nicht zu bewerkstelligen war, und dass am Tage, wo eine solche Beleuchtung sich von selbst ergab, die fortwährend auf der Quecksilberkuppe hinziehenden Wellensysteme jede genaue Messung des Bildes unmöglich machten. Daher wurde diese Methode verlassen und zu der oben beschriebenen zurückgegangen.

In das Quecksilber der Schale *a* (Fig. 1) tauchte eine behufs ihrer Beschwerung mit Metallstücken gefüllte Glasflasche ein, welche mittelst eines Flaschenzuges von dem hinter dem Ophthalmometer sitzenden Beobachter langsam gehoben und gesenkt werden konnte. Hierdurch war es möglich, die Quecksilberkuppe bei *d* (Fig. 1) mehr oder weniger hervorzutreiben, wobei sich ihre Krümmung am Scheitel und damit auch die Grösse des durch das Ophthalmometer gesehenen Bildes veränderte.

Ist die Kuppe nur sehr wenig herausgetrieben, so ist sie, wie Fig. 4 im Durchschnitt zeigt, ein Theil eines (ideellen) auf einer horizontalen Platte liegenden Quecksilbertropfens, dessen grösster Durchmesser bei *ab* zu denken ist, und es haben an dem scharfen Rande *oo* ihre Oberflächenelemente eine Neigung nach innen. Wird nun die Kuppe weiter hervorgedrängt, so wird *ab*, immer kleiner werdend, nach oben rücken und endlich in *oo* zu liegen kommen (Fig. 5). Es werden dann die Oberflächenelemente bei *oo* senkrecht stehen. Bei noch stärkerem Hervordrängen der Kuppe neigen sich die Oberflächenelemente bei *oo* nach aussen, und der grösste Durchmesser jenes (ideellen) Quecksilber-

tropfens wird (Fig. 6) bei ab liegen, also wieder grösser als oo sein. Das Minimum des Durchmessers tritt demnach ein, wenn die Oberflächenelemente bei oo senkrecht stehen, und zwar ist es gleich oo , bei unserem Apparate also gleich 9,00 mm.

Bezeichnen wir mit $2T$ den grössten Durchmesser eines frei auf einer horizontalen Platte liegenden Quecksilbertropfens und mit μ den Krümmungsradius an seinem Scheitel, so besteht nach Poisson¹⁾ bei solchen Tropfen, deren Durchmesser beträchtlich grösser ist als ihre Höhe — und das ist bei einem Tropfen von mindestens 9 mm Durchmesser der Fall —, die Gleichung:

$$\mu = \frac{a(1 + \sqrt{2})}{4\sqrt{\pi}\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{a}{T + a(\sqrt{2} - 1)}} \cdot e^{\frac{\sqrt{2}}{a} \{T + a(\sqrt{2} - 1)\}}$$

worin a eine positive Constante bezeichnet, über deren Bedeutung weiter unten noch Näheres ausgeführt werden wird. Differentiiren wird nach T , so erhalten wir:

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{a(1 + \sqrt{2})}{4\sqrt{\pi}\sqrt{2}} \cdot e^{\frac{\sqrt{2}}{a} \{T + a(\sqrt{2} - 1)\}} \cdot \sqrt{\frac{a}{T + a(\sqrt{2} - 1)}} \left\{ \frac{\sqrt{2}}{a} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{T + a(\sqrt{2} - 1)} \right\}.$$

Der Krümmungsradius μ wird also solange mit T wachsen, als:

$$\frac{\sqrt{2}}{a} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{T + a(\sqrt{2} - 1)} > 0$$

$$\text{oder } T + a \left(\frac{3}{2\sqrt{2}} - 1 \right) > 0 \text{ oder } T + 0,06066 \cdot a > 0.$$

Da nun a und T positiv sind, so ist diese Bedingung immer erfüllt; es wird also mit einem Minimum von T auch ein Minimum von μ eintreten. Dass damit auch ein Minimum in der Grösse des von dem weissen quadratischen Schirme erzeugten Bildes verbunden ist, wird weiter unten nachgewiesen werden.

1) Poisson, Nouvelle theorie etc. p. 216.

§ 3. Gehen wir nun dazu über, den Zusammenhang zwischen der Bildgrösse und der Oberflächenspannung darzulegen. Es sei in Fig. 7 ein verticaler durch den Schwerpunkt gehender Durchschnitt eines auf einer horizontalen Platte liegenden Quecksilbertropfens dargestellt. Die z -Axe der Coordinaten sei die Gerade, welche senkrecht steht auf der durch den grössten Umfang jenes Tropfens gelegten Kreisfläche, und gehe durch den Mittelpunkt dieses Kreises. Oberhalb dieser Fläche seien die z -Werthe positiv gerechnet. Es bezeichne ferner t den Abstand irgend eines Punktes von der z -Axe, so dass wir also unter t cylindrische Coordinaten zu verstehen haben. Dann besteht für den mittleren Theil der Oberfläche des Tropfens die Gleichung¹⁾:

$$z = z_0 + \frac{a^2}{\pi\mu} \int_0^\pi \left\{ 1 - e^{\frac{t\sqrt{2}}{a} \cos \psi} \right\} d\psi,$$

worin z_0 den Werth von z in dem höchsten Punkte des Tropfens und μ , ebenso wie im vorigen Paragraphen, den Krümmungsradius an dieser Stelle bezeichnet. Aus der Ableitung dieser Gleichung geht hervor, dass sie bis zu demjenigen Werthe von t gültig ist, bei dem wir $(dz/dt)^3$ und $(dz/dt)^2 \cdot d^2z/dt^2$ nicht mehr gegen dz/dt vernachlässigen dürfen. Es kann nun von vornherein nicht entschieden werden, ob wir in der folgenden Anwendung innerhalb dieser Grenzen bleiben. Jedenfalls sind aber, da, wie die Messungen ergaben, nur Werthe von t benutzt wurden, die zwischen 0,5 und 0,8 mm liegen, während der Radius des Tropfens 4,5 mm betrug, wir also nur diejenigen Oberflächentheile zu beachten haben, welche der z -Axe verhältnissmässig nahe liegen, und für welche jene Differentialquotienten klein sind, zu der Annahme berechtigt, dass wir unter Voraussetzung der Gültigkeit dieser Gleichung numerische Werthe erhalten, welche wir als eine erste Annäherung betrachten können, und deren Grösse wir zur Prüfung unserer Voraussetzung benutzen dürfen. Eine solche am Schluss der Rechnung vorge-

1) Poisson, Nouvelle théorie etc. p. 213.

nommene Prüfung ergab nun, dass der grösste benutzte Werth von $(dz/dt)^3$ gleich 0,000 177, derjenige von $(dz/dt)^2$. d^2z/dt^2 gleich 0,000 001 54 war, während die in Betracht kommenden Werthe von dz/dt zwischen 0,05600 und 0,005 613 lagen. Hierdurch ist die Berechtigung der Anwendung unserer Formel für den vorliegenden Fall dargethan.

Ferner bezeichnet in der obigen Formel a^2 die später von Hrn. Quincke¹⁾ mit dem Namen „specifische Cohäsion“ belegte Capillaritätsconstante.²⁾

Es ist, um Irrthümer zu vermeiden, zu beachten, dass Beer³⁾ die Hälfte der specifischen Cohäsion ebenfalls mit a^2 bezeichnet, und dass diese Beer'sche Bezeichnung in manchen Abhandlungen benutzt wird. Die von Gauss⁴⁾ eingeführte Constante α^2 ist identisch mit diesem Beer'schen a^2 und hat auch wohl Beer veranlasst, von der Bezeichnung Poisson's abzuweichen.

Wir werden im Folgenden unter a^2 immer den Poisson'schen Werth verstehen und bemerken noch, dass zwischen unserem Werthe a^2 und der vielfach angegebenen Capillaritätsconstante α , die aber von der Gauss'schen Constante gleicher Bezeichnung zu unterscheiden ist, und über deren Definition weiter unten (in Anmerkung 2 zu diesem Paragraphen) Näheres zu finden ist, die Relation:

$$\alpha = \frac{1}{2} a^2 \cdot s$$

besteht, worin s die Differenz zwischen der Dichte des Quecksilbers und der Dichte der zweiten, das Quecksilber nach oben begrenzenden Flüssigkeit bezeichnet. Ist diese zweite Flüssigkeit die atmosphärische Luft, so kann man wegen der relativ geringen Dichte der letztern s gleich der Dichte des Quecksilbers setzen.

Kehren wir nun zu der von Poisson aufgestellten Gleichung:

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **135**. p. 646. 1868.

2) Die erste Einführung dieser Constante findet sich: Poisson, Nouvelle théorie etc. p. 108.

3) A. Beer, Einleitung in die mathemat. Theorie der Elasticität und Capillarität; von A. Giesen. p. 120. Leipzig 1869.

4) C. F. Gauss' Werke **5**. p. 55.

$$z = z_0 + \frac{a^2}{\pi\mu} \int_0^\pi \left\{ 1 - e^{\frac{t\sqrt{2}}{a} \cos \psi} \right\} d\psi$$

zurück. Machen wir unter dem Integralzeichen die Substitution:

$$e^{\frac{t\sqrt{2}}{a} \cos \psi} = 1 + \sqrt{2} \frac{t}{a} \cos \psi + \left(\frac{t}{a}\right)^2 \cos^2 \psi + \frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{t}{a}\right)^3 \cos^3 \psi \\ + \frac{1}{6} \left(\frac{t}{a}\right)^4 \cos^4 \psi + \frac{\sqrt{2}}{30} \left(\frac{t}{a}\right)^5 \cos^5 \psi + \frac{1}{90} \left(\frac{t}{a}\right)^6 \cos^6 \psi + \dots,$$

wo wir uns auf diese Glieder beschränken dürfen, weil wir später nur mit kleinen Werthen von t zu rechnen haben, so erhalten wir:

$$z = z_0 - \frac{a^2}{\pi\mu} \int_0^\pi \left\{ \sqrt{2} \left(\frac{t}{a}\right) \cos \psi + \left(\frac{t}{a}\right)^2 \cos^2 \psi + \frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{t}{a}\right)^3 \cos^3 \psi \right. \\ \left. + \frac{1}{6} \left(\frac{t}{a}\right)^4 \cos^4 \psi + \frac{\sqrt{2}}{30} \left(\frac{t}{a}\right)^5 \cos^5 \psi + \frac{1}{90} \left(\frac{t}{a}\right)^6 \cos^6 \psi + \dots \right\} d\psi \\ = z - \frac{a^2}{\pi\mu} \left\{ \frac{1}{2} \pi \left(\frac{t}{a}\right)^2 + \frac{1}{16} \pi \left(\frac{t}{a}\right)^4 + \frac{1}{288} \pi \left(\frac{t}{a}\right)^6 + \dots \right\} \\ = z_0 - \frac{a^2}{\mu} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{t}{a}\right)^2 + \frac{1}{16} \left(\frac{t}{a}\right)^4 + \frac{1}{288} \left(\frac{t}{a}\right)^6 + \dots \right\}$$

Differentiiren wir nun nach t , so ergibt sich:

$$\frac{dz}{dt} = - \frac{a^2}{\mu} \left\{ \frac{t}{a^2} + \frac{1}{4} \frac{t^3}{a^4} + \frac{1}{48} \frac{t^5}{a^6} + \dots \right\} \\ = - \frac{1}{\mu} \left\{ t + \frac{1}{4} \frac{t^3}{a^2} + \frac{1}{48} \frac{t^5}{a^4} + \dots \right\},$$

und hieraus folgt:

$$(1) \quad \mu = - \frac{1}{\frac{dz}{dt}} \left\{ t + \frac{1}{4} \frac{t^3}{a^2} + \frac{1}{48} \frac{t^5}{a^4} + \dots \right\} \dots,$$

welche Formel wir später benutzen werden.

In Fig. 8 ist in AB ein Durchschnitt des oberen Theiles des in Fig. 2 in natürlicher Grösse dargestellten Gefässes in vergrössertem Maassstabe abgebildet. Die Curve $abcd$ stellt den Durchschnitt der durch die Oberfläche der aus ad heraustretenden Quecksilberkuppe dar. Es sei CD die Grenz-

fläche von Flüssigkeit und Glas, und EF die Grenzfläche von Glas und Luft. Ferner sei GJ ein Durchschnitt durch den früher erwähnten, als Spiegelobject benutzten quadratischen weissen Glasschirm. Die halbe Seitenlänge dieses Schirmes, also GH , wollen wir mit S bezeichnen.

Da die Theorie des Ophthalmometers es uns erlaubt, von den an der Quecksilberkuppe reflectirten Strahlen nur die parallel der Axe des Ophthalmometers zurückgeworfenen zu beachten, so können wir aus der Grösse des Bildes, die wir gleich $2t$ setzen wollen, den Einfalls- und Reflexionswinkel ϵ der von dem Rande des Schirmes ausgehenden und in das Ophthalmometer gelangenden Strahlen berechnen.

Die Linie $GKLb$ stelle einen von dem Rande des Schirmes auf die Quecksilberkuppe bei b auffallenden Lichtstrahl dar, der hier nach M so reflectirt wird, dass seine Richtung parallel der mit oH bezeichneten z -Axe wird, wobei zu beachten ist, dass letztere mit der Axe des hinter dem Schirme aufgestellten Ophthalmometers zusammenfällt. Es ist dann $HM = t$, d. h. gleich der halben Bildgrösse. In unserer schematischen Figur haben wir die in dem Prisma stattfindende totale Reflexion der Uebersichtlichkeit der Zeichnung halber nicht berücksichtigt und ferner auch nicht überall denselben Maassstab angewendet, so ist $ad = 9 \text{ mm} = 2T$ viel zu gross, und $fH = 794 \text{ mm} = w$, sowie $JG = 257 \text{ mm} = S$ viel zu klein im Verhältniss zu $ce = 22 \text{ mm} = u$ und $ef = 30 \text{ mm} = v$. Genau genommen ist u von der Krümmung der Curve $abcd$ abhängig, also variabel, aber die Aenderung ist so gering, dass wir sie nicht zu beachten brauchen. Bezeichnen wir mit n_1 den Brechungscoefficienten des zum Prisma verwendeten Glases und mit n_2 den der benutzten Flüssigkeit, so ergibt sich die Gleichung:

$$(2) \quad GM = S - t = u \cdot \operatorname{tg} 2\epsilon + v \cdot \frac{\frac{n_1 \sin 2\epsilon}{n_2}}{\sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2 2\epsilon}} + w \cdot \frac{n_2 \sin 2\epsilon}{\sqrt{1 - n_2^2 \sin^2 2\epsilon}}.$$

Die numerische Berechnung zeigte, dass alle beobachteten Werthe von t solche Werthe für $S - t$ ergaben, die

zwischen denjenigen Werthen lagen, welche man aus der letzten Gleichung erhielt, wenn man:

$$\varepsilon = 3^0 12' 15'' \quad \text{und} \quad \varepsilon = 3^0 12' 50'' \quad \text{setzte.}$$

Indem nun für einige dazwischen liegende Werthe von ε die Grösse t ausgerechnet wurde, konnte man durch Interpolation den Werth von ε für alle Werthe von t erhalten.

Andererseits ist aber, wie aus Fig. 8 hervorgeht:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = - \frac{dz}{dt},$$

so dass unsere früher abgeleitete Formel (1) nunmehr die Gestalt erhält:

$$(3) \quad \mu = \frac{1}{\operatorname{tg} \varepsilon} \left\{ t + \frac{1}{4} \frac{t^3}{a^2} + \frac{1}{48} \frac{t^5}{a^4} + \dots \right\}.$$

Mit Hülfe der erhaltenen Relationen ist es nun leicht, zunächst den noch rückständigen Nachweis zu führen, dass mit einem Minimum von μ auch ein Minimum der Bildgrösse eintreten muss. Da in Formel (2) alle Grössen, mit Ausnahme von t und ε , Constanten sind, so ist es leicht ersichtlich, dass mit abnehmendem t der Werth von $\operatorname{tg} 2\varepsilon$ wachsen muss, und umgekehrt. Es wird demnach das Minimum von t mit dem Maximum von $\operatorname{tg} \varepsilon$ zusammenfallen. Dann ergibt aber Formel (3), dass mit einem Minimum von t auch ein Minimum von μ verbunden ist.

Wenden wir uns nunmehr zur Darlegung, wie es möglich ist, aus der Bildgrösse mittelst der Formeln (2) und (3), zu denen wir noch die früher bereits benutzte:

$$(4) \quad \mu = \frac{a(1+\sqrt{2})}{4\sqrt{\pi\sqrt{2}}} \cdot \sqrt{\frac{a}{T+a(\sqrt{2}-1)}} \cdot e^{\frac{\sqrt{2}}{a}\{T+a(\sqrt{2}-1)\}} \quad ^1)$$

hinzufügen, den Werth von a numerisch zu ermitteln.

Die Formel (4) benutzte ich zur Berechnung einer Tabelle für eine grosse Anzahl nahe zusammen liegender Werthe von μ , indem ich für a in kleinen, gleichen Intervallen fortschreitende Werthe einsetzte, welche das Gebiet

1) Es sei hier bemerkt, dass in der Abhandlung des Hrn. Quincke e (Pogg. Ann. 105, p. 31. 1858) irrtümlich der Werth von $(1+\sqrt{2})/(4\sqrt{\pi\sqrt{2}})$ zu 2,8634 statt zu 0,28634 angegeben ist.

umfassten, auf dem die schliesslich sich ergebenden Werthe dieser Constante zu erwarten waren. Die Intervalle waren so eng gewählt, dass ich durch lineare Interpolation die zwischenliegenden Werthe erhalten konnte.

War nun nach der Herstellung des Maximums der Krümmung die Grösse des Bildes, d. h. der Werth von $2t$ gemessen, so konnte man dadurch, dass man aus der mit Hülfe der Formel (2) berechneten und bereits erwähnten Tabelle den Werth für ε ermittelte und in Formel (3) das zweite und dritte Glied der Klammer zunächst vernachlässigte, was gestattet ist, weil t beständig sehr klein gegen a , also:

$$\mu = \frac{t}{\operatorname{tg} \varepsilon}$$

setzte, einen Näherungswerth für μ finden. Aus der mit Hülfe der Formel (4) berechneten Tabelle ergab sich dann ein Werth für a . Mit dieser ersten Annäherung erhielt man nun, da jetzt die Formel (3) vollständig benutzt werden konnte, bei nochmaliger Ausführung der obigen Rechnung eine zweite Annäherung für a , welche wieder dazu diente, eine dritte, vierte u. s. w. Annäherung zu gewinnen.

Bei den kleineren Werthen von t ergab bereits die vierte Annäherung von a einen Werth, der bis zu der durch die Genauigkeit der ophthalmometrischen Messung bedingten Anzahl von brauchbaren Decimalstellen völlig richtig war. Bei grösseren Werthen von t hingegen musste die Rechnung weit öfter durchgeführt werden.

Anmerkung 1. Entfernt man das Gefäss ee (Fig. 1) und benutzt statt des Quecksilbers eine das Glas benetzende Flüssigkeit zur Füllung des Gefässes $abcd$, so kann man bei d , indem man die Flüssigkeit erst bis über den Rand treibt und dadurch diesen vollständig benetzt, durch Herabsinkenlassen derselben eine concave Capillarfläche erzeugen, auf welche die früher abgeleiteten Formeln sich mit einigen erforderlichen Abänderungen auch anwenden lassen, um die in ihr wirkende Oberflächenspannung zu bestimmen.

Einige mit Wasser, Aether und Chloroform ausgeführte Versuche lieferten Werthe, welche einigermassen mit den anderweitig für diese Flüssigkeiten erhaltenen übereinstimm-

ten. Da diese Bestimmungen jedoch ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Untersuchung lagen, so konnte zur Auffindung der für bessere Resultate etwa erforderlichen Abänderungen der experimentellen Ausführung keine Zeit verwendet werden.

Versuche mit möglichst absolutem Alkohol ergaben Werthe, die ungefähr in der Mitte zwischen den durch die bisherigen Messungen für Alkohol und Wasser gefundenen lagen. Eine Erklärung für dieses Resultat scheint mir darin zu liegen, dass die minimale Oberflächenschicht, welche bei den Capillarkräften allein zu beachten ist, innerhalb der wenigen Minuten, welche bis zur ersten ophthalmometrischen Messung nothwendigerweise vergingen, durch Verdunsten wohl bereits einen beträchtlichen Theil des Alkohols verloren hatte. Bei den Messungen in Capillarröhren wird durch die Erschwerung der Diffusion zwischen Alkoholdampf und Luft bald die oberflächliche Schicht von gesättigtem Dampfe begrenzt sein, worauf dann die Diffusion in der Flüssigkeit den Konzentrationsunterschied ausgleicht und absoluten Alkohol nach oben schafft. Bei meinen Messungen konnte eben die Diffusion in der Flüssigkeit, so lange nicht durch die Verdunstung eine gewisse Vergrösserung des specifischen Gewichtes, also ein gewisser Procentgehalt an Wasser in der Oberfläche eingetreten war, die verdunstete Alkoholmenge nicht ersetzen.

Anmerkung 2. Der Oberflächendruck einer Flüssigkeit, der, wenn wir mit L eine Länge, mit T eine Zeit und mit M eine Masse bezeichnen, die Dimension $ML^{-1}T^{-2}$ hat, da er gleich einer Kraft dividirt durch eine Fläche, ist gleich:

$$N + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right),$$

wo ρ_1 und ρ_2 die Hauptkrümmungsradien der Fläche an der betreffenden Stelle bezeichnen. Der erste Theil N , der bei unendlich grossen Krümmungsradien d. h. bei einer ebenen Oberfläche allein bestehen bleibt, wird häufig kurzweg als Normaldruck bezeichnet, während sich für den zweiten Theil $(H/2)(1/\rho_1 + 1/\rho_2)$ kein besonderer Name eingebürgert hat.

Zwar legen ihm Herwig¹⁾ und Wüllner²⁾ den Namen „Oberflächenspannung“ bei, was aber ungeeignet ist, da die Grösse $H/2$ bereits diesen Namen trägt, und eine Flächen-
spannung gleich einer Kraft dividirt durch eine Länge ist, also die Dimension MT^{-2} hat, während wir hier doch, wie bereits erwähnt, eine Grösse von der Dimension $ML^{-1}T^{-2}$ haben. Es dürfte vielleicht die Bezeichnung „Spannungsdruck“ angebracht sein.

Die Grösse $H/2$, welche, wie oben schon gesagt, allgemein „Oberflächenspannung“ genannt wird, was auch mit den Dimensionsverhältnissen im Einklang steht, ist diejenige Constante, deren numerischer Werth meistens, so z. B. in den zahlreichen Quincke'schen Abhandlungen, unter der Bezeichnung α angegeben ist. Ferner ist das Product aus ihr und der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten gleich der potentiellen Energie der in der Berührungsfläche wirkenden Capillarkräfte, was auch hinsichtlich der Dimensionsverhältnisse zutrifft, da die Dimension dieses Productes, nämlich $MT^{-2} \cdot L^2$ gleich ist der Dimension des Ergals einer ponderomotorischen Kraft.

Zur Rechtfertigung unserer obigen gegen Hrn. Wüllner und Herwig gerichteten Bemerkung sei noch erwähnt, dass Maxwell³⁾ und Everett⁴⁾ Definitionen der Oberflächenspannung geben, die mit den obigen nach Grösse und Dimension völlig übereinstimmen.

Ausser der Oberflächenspannung wird häufig eine andere Capillaritätsconstante angegeben, nämlich die mit a^2 bezeichnete und „specifische Cohäsion“ genannte Grösse, über deren Unterscheidung von der Beer'schen Constante gleicher Bezeichnung oben bereits das Erforderliche gesagt ist. Nennen

1) Herwig, *Physikalische Begriffe und absolute Maasse*. p. 29. Leipzig 1880.

2) Wüllner, *Lehrbuch der Experimentalphysik*. 1. p. 264. Leipzig 1874. und an sämtlichen folgenden Stellen, wo er der Grösse $(H/2)$ $(1/q_1 + 1/q_2)$ Erwähnung thut. Nur auf p. 266 sagte er einmal übereinstimmend mit unserer folgenden Darlegung, dass infolge der Oberflächenspannung ein Druck auf die Fläche wirke.

3) Maxwell, *Theory of heat*. p. 279—294. London 1875.

4) Everett, *Units and physical constants*. § 46. London 1879.

wir den bei ihr in Betracht kommenden Dichtigkeitsunterschied δ , der die Dimension ML^{-3} hat, so erhalten wir für die Dimension von a^2 :

$$\left(\dim \frac{H}{\delta} \right) = \frac{MT^{-2}}{ML^{-3}} = L^3 T^{-2}.$$

Es sei noch bemerkt, dass in den benutzten Formeln von Poisson a^2 in dem bisher üblichen Maasssystem ausgedrückt ist, worin unter Gewichten Schwerkkräfte statt Massen verstanden werden, und welches wir nach dem Vorgang von Herwig¹⁾ in den späteren Angaben als „conventionelles Maasssystem“ bezeichnen wollen.

§ 4. Die galvanischen Elemente, welche zur Herstellung der Polarisation an der Quecksilberkuppe benutzt wurden, und die meines Wissens, obgleich solche Elemente seit vielen Jahren im hiesigen physikalischen Institute verwandt werden und bereits mehrfach in Abhandlungen unter dem Namen „hohe Daniell“ erwähnt sind, noch nirgend beschrieben sind, hatten folgende Construction. Ein 40 cm hohes und 9 cm im Durchmesser haltendes cylindrisches Glasgefäss ist oben mit einem hölzernen Deckel versehen, in dessen Durchbohrung ein 6—8 cm langer Hohlcyylinder von Zink fest eingezwängt ist. Oben in diesen Hohlcyylinder ist ein durchbohrter Korkstopfen eingesetzt, durch den eine Glasröhre hindurchführt, welche fast bis auf den Boden des Gefässes reicht und in ihrem Inneren einen mehrere Millimeter dicken Kupferdraht enthält, der unten zu einer grossen, flachen Spirale aufgewunden ist, die auf Kupfersulfatkrystallen liegt, welche den Boden des Gefässes anfänglich einige Centimeter hoch bedecken. Das Gefäss wird bis 1 cm unterhalb des Deckels mit verdünnter Schwefelsäure von $\frac{1}{3}\%$ Gehalt angefüllt. Ausser der erwähnten grossen Durchbohrung enthält der Deckel noch zwei kleinere Ausschnitte, von denen der eine zur Einführung eines Trichters dient, der mit seiner fein ausgezogenen Spitze einige Centimeter in das angesäuerte Wasser eintaucht. Der andere Ausschnitt wird benutzt, um einen Heber durchzulassen, der mit einem Schen-

1) Herwig, Physikalische Begriffe u. s. w. p. 18.

kel bis zur halben Höhe des Gefäßes in die Flüssigkeit eingesenkt ist, und dessen anderer Schenkel mit einer Biegung nach oben in gleicher Höhe mit dem Niveau der Flüssigkeit endet. Die Kupfersulfatkrystalle lösen sich allmählich in der Flüssigkeit, und vermöge der Diffusion steigt die Lösung langsam in die Höhe. Täglich werden nun ungefähr 10 cem eindrittelprocentiger Schwefelsäure durch den Trichter eingegossen, wodurch eine gleiche Menge Flüssigkeit vermittelt des Hebers aus der Mitte des Gefäßes wieder abfließt. Hierdurch bilden sich nach einiger Zeit zwei scharf abgegrenzte Flüssigkeitsschichten, welche in ihrer Zusammensetzung unverändert bleiben und dadurch nach der Verbindung des Zinkcylinders mit dem oben aus der Glasröhre hervorragenden Theile des Kupferdrahtes einen (mit Ausnahme der ersten Tage nach dem Aufbau des Elementes) mehrere Monate hindurch fast völlig constanten Strom erzeugen.

Vermittelt derartiger Elemente wurde die Polarisation der Quecksilberkuppe nach einer von Hrn. Helmholtz¹⁾ zuerst benutzten Methode in folgender Weise bewirkt. Zwei solche Elemente, welche in der schematischen Fig. 9 durch *A* und *B* angedeutet werden, waren hintereinander geschaltet und die Poldrähte mit den Platinblechen p_- und p_+ , die mit den in Fig. 1 in gleicher Weise bezeichneten identisch sind und in die Flüssigkeit des Gefäßes *ee* (Fig. 1) eintauchen, verbunden. Das eine *A* dieser Elemente hatte einen Widerstand von 1000 S.-E., der durch *ab* dargestellt ist, zur Nebenschliessung. Indem nun der in Fig. 1 sowohl wie in Fig. 9 mit *i* bezeichnete Zuleitungsdraht zur Quecksilberkuppe entweder bei *a* oder bei *b* oder bei einer der neun übrigen zwischen *a* und *b* im Abstände von je 100 Widerstandseinheiten befindlichen Klemmschrauben abgezweigt wurde, liessen sich bei dieser Anordnung elf verschiedene Polarisationszustände herstellen.

Ein in den Draht *i* eingeschaltetes Galvanometer zeigte,

1) H. Helmholtz, Berl. Monatsber. vom 11. März 1880 und Wied. Ann. 11. p. 737. 1880. und Wissensch. Abh. 1. p. 899. 1882.

dass ihn bei keiner dieser Arten der Verzweigung, soweit sie innerhalb der weiter unten als zulässig erwähnten Grenzen der Polarisation lagen, ein beachtenswerther dauernder Strom durchfloss. Bei der Intensitätsmessung in den übrigen Zweigen dieses Stromnetzes konnte man daher die Leitung zu der Quecksilberkuppe unterbrechen und erhielt dadurch verhältnissmässig einfache Beziehungen.

Bezeichnen wir mit W den Widerstand von 1000 S.-E. in ab und mit w den Widerstand von 97 S.-E. des Elementes A , dessen electromotorische Kraft E heissen soll, ferner mit J die Intensität in der Leitung zwischen A und b , wenn die in Fig. 9 dargestellten Leitungen mit Ausnahme des Drahtes i alle geschlossen sind, und endlich mit J_0 die Intensität an derselben Stelle, wenn auch noch zwischen B und b die Leitung unterbrochen.

Es sei nun s_1 das Potential in a und s_2 das Potential in b , so bestehen die Relationen:

$$s_1 - s_2 = E - J \cdot w, \quad \text{und:} \quad E = J_0(w + W),$$

woraus folgt:
$$\frac{s_1 - s_2}{E} = 1 - \frac{J}{J_0} \cdot \frac{w}{w + W}.$$

Durch galvanometrische Messung ergab sich:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{74,4}{47,3},$$

sodass demnach:

$$\frac{s_1 - s_2}{E} = 1 - \frac{74,4}{47,3} \cdot \frac{97}{1000} = 0,86.$$

Da sich die electromotorische Kraft eines der benutzten Elemente nur unbedeutend von der eines gewöhnlichen Daniell'schen Elementes unterscheidet, so können wir die Potentialdifferenz zwischen a und b gleich 0,86 Dan. annehmen. Setzen wir nun das Potential in a , welches gleich ist demjenigen in der Platinkathode p_- gleich Null, so erhalten wir für das Potential in der Quecksilberkuppe bei den erwähnten elf Arten der Stromverzweigung, die entstehen, wenn wir den Abzweigungspunkt des Drahtes i von a nach b wandern lassen, die Werthe:

$$\begin{array}{cccccc} 0,00, & + 0,09, & + 0,17, & + 0,26, & + 0,34, & + 0,43, \\ + 0,52, & + 0,60, & + 0,69, & + 0,77, & + 0,86 & \text{Dan.} \end{array}$$

Um eine noch stärkere Polarisirung der Quecksilberkuppe mit Wasserstoff zu erzielen, als sie durch ihre Ladung auf das Potential 0 zu erzeugen war, schaltete ich in den Draht i , wie Fig. 10 in schematischer Weise zeigt, ein drittes Element C von gleicher Construction ein. Es ist dann ersichtlich, dass bei Benutzung jener elf verschiedenen Abzweigungsstellen i auf ab , bei a anfangend, in der Quecksilberkuppe die folgenden Potentialwerthe entstehen:

$$\begin{array}{cccccc} -1,00, & -0,91, & -0,83, & -0,74, & -0,66, & -0,57, \\ -0,48, & -0,40, & -0,31, & -0,23, & -0,14 & \text{Dan.} \end{array}$$

§ 5. Mit der im vorigen Paragraphen beschriebenen Methode liessen sich alle Polarisationszustände innerhalb der für die Versuche überhaupt zulässigen Grenzen herstellen. Letztere waren bedingt einerseits in einer zu starken Wasserstoffentwicklung an der Quecksilberkuppe und andererseits bei der Sauerstoff-, resp. Chlorpolarisation in einer Trübung durch Bildung von Quecksilberoxyd, resp. Quecksilberchlorid, da in beiden Fällen natürlich die Quecksilberkuppe nicht mehr zur Spiegelung benutzt werden konnte, und eine Bestimmung der Oberflächenspannung dadurch unmöglich wurde.

Das Quecksilber war, bevor es zur Füllung des oben beschriebenen Apparates benutzt wurde, frisch destillirt, und die zur Füllung des Gefässes ee (Fig. 1) verwendeten Flüssigkeiten wurden durch Verdünnen käuflicher Säuren oder Lösen und Filtriren käuflicher Salze hergestellt; nur das Mercuronitrat war durch Lösen von Quecksilber in Salpetersäure selbst dargestellt.

In den folgenden Tabellen ist in der ersten Spalte angegeben, wie gross das Potential in der Quecksilberkuppe ist, wenn wir es in der Platinkathode gleich Null annehmen. Der Werth der Oberflächenspannung ist in der zweiten Spalte in conventionellem Maasse und in der dritten Spalte in absolutem Maasse (C.-G.-S.-System) verzeichnet. Die vierte Spalte enthält die specifische Cohäsion, also den Werth der von Poisson mit a^2 bezeichneten Constante in conventionellem Maasse, und die fünfte Spalte end-

lich diese Constante nach absolutem Maasse (C.-G.-S.-System).

Die Tabelle I gibt die Mittelwerthe von sieben Versuchsreihen, welche aber so geringe Abweichungen untereinander zeigten, dass diese ohne Zweifel als von Beobachtungsfehlern herrührend zu erachten waren. Besonders sei noch bemerkt, dass das Maximum der Capillaritätsconstanten in sämmtlichen Versuchsreihen bei dem Potentialwerth + 0,09 Dan. eintrat, und dass es keinen ersichtlichen Einfluss ausübte, ob man die Beobachtungsreihe mit den grössten oder mit den kleinsten Potentialwerthen in der Quecksilberkuppe begann und dann bis zum andern Ende schrittweise fortsetzte oder endlich, ob man die verschiedenen Potentialwerthe in ganz willkürlicher Reihenfolge herstellte und die Messungen vornahm.

Die übrigen Tabellen enthalten die aus je einer Versuchsreihe berechneten Resultate.

Eine grosse Anzahl von einzelnen Messungen, die gewöhnlich bei einer Temperatur von + 15° C. gemacht wurden, wiederholte ich, nachdem sich das Beobachtungszimmer beträchtlich abgekühlt hatte, und ein in die Flüssigkeit des Gefässes *ee* (Fig. 1) eingesenktes Thermometer um 15–20° C. gefallen war. Ein Einfluss dieser Temperaturerniedrigung war nicht bemerklich.

Tabelle I.
Quecksilber in $\frac{1}{10}$ procentiger Schwefelsäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00Dan.	45,17 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	443,2 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	7,203 mm ²	70,68 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
+ 0,09 „	45,76 „	449,0 „	7,299 „	71,61 „
+ 0,17 „	45,17 „	443,2 „	7,203 „	70,68 „
+ 0,26 „	44,81 „	439,6 „	7,146 „	70,12 „
+ 0,34 „	44,11 „	432,9 „	7,036 „	69,04 „
+ 0,43 „	43,56 „	427,5 „	6,948 „	68,18 „
+ 0,52 „	41,39 „	406,1 „	6,601 „	64,77 „
+ 0,60 „	39,49 „	387,5 „	6,298 „	61,80 „
+ 0,69 „	35,80 „	351,2 „	5,709 „	56,02 „
+ 0,77 „	32,46 „	318,5 „	5,177 „	50,80 „
+ 0,86 „	30,50 „	299,2 „	4,864 „	47,72 „

Tabelle II.

Quecksilber in einprocentiger Schwefelsäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	47,14 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	452,0 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	7,347 mm^2	72,09 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
+0,09 "	47,25 "	463,7 "	7,536 "	73,95 "
+0,26 "	47,59 "	467,0 "	7,590 "	74,48 "
+0,34 "	46,18 "	453,1 "	7,365 "	72,27 "
+0,43 "	44,21 "	433,8 "	7,050 "	69,18 "
+0,52 "	43,75 "	429,2 "	6,977 "	68,46 "
+0,60 "	40,19 "	394,3 "	6,410 "	62,89 "
+0,69 "	37,62 "	369,1 "	6,000 "	58,87 "
+0,77 "	33,42 "	328,0 "	5,331 "	52,31 "
+0,86 "	32,21 "	316,1 "	5,137 "	50,41 "

Tabelle III.

Quecksilber in fünfprocentiger Schwefelsäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	47,58 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	466,9 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	7,607 mm^2	74,64 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
+0,09 "	47,58 "	466,9 "	7,607 "	74,64 "
+0,17 "	47,81 "	469,1 "	7,644 "	75,00 "
+0,26 "	45,15 "	443,0 "	7,218 "	70,83 "
+0,43 "	44,77 "	439,3 "	7,157 "	70,23 "
+0,60 "	38,79 "	380,6 "	6,201 "	60,85 "
+0,77 "	31,97 "	313,7 "	5,111 "	50,15 "

Tabelle IV.

Quecksilber in verdünnter Chlorwasserstoffsäure
(5 Proc. Gehalt an käuflicher Säure).

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	44,39 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	435,6 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	7,080 mm^2	69,47 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
-0,83 "	46,39 "	455,1 "	7,398 "	72,59 "
-0,66 "	46,49 "	456,2 "	7,415 "	72,76 "
-0,48 "	47,47 "	465,8 "	7,571 "	74,29 "
-0,31 "	48,04 "	471,3 "	7,661 "	75,17 "
-0,14 "	48,27 "	473,6 "	7,699 "	75,54 "
0,00 "	47,47 "	465,8 "	7,571 "	74,29 "
+0,17 "	46,71 "	458,3 "	7,449 "	73,10 "
+0,34 "	46,28 "	454,1 "	7,382 "	72,43 "
+0,52 "	42,78 "	419,7 "	6,822 "	66,94 "

Tabelle V.
Quecksilber in einprocentiger Salpetersäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
+0,09 Dan.	42,35 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	415,6 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	6,755 mm ²	66,28 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
+0,26 "	42,52 "	417,2 "	6,781 "	66,54 "
+0,43 "	41,23 "	404,6 "	6,576 "	64,53 "
+0,60 "	38,75 "	380,3 "	6,181 "	60,65 "
+0,69 "	37,50 "	368,0 "	5,981 "	58,69 "
+0,77 "	36,91 "	362,2 "	5,887 "	57,77 "
+0,86 "	32,93 "	323,2 "	5,253 "	51,54 "

Tabelle VI.
Quecksilber in fünfprocentiger Salpetersäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	33,03 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	324,1 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	5,281 mm ²	51,82 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
+0,09 "	33,08 "	324,6 "	5,288 "	51,89 "
+0,17 "	33,08 "	324,6 "	5,288 "	51,89 "
+0,26 "	33,57 "	329,4 "	5,368 "	52,67 "
+0,43 "	34,23 "	335,9 "	5,473 "	53,70 "
+0,60 "	34,83 "	341,8 "	5,568 "	54,63 "
+0,69 "	34,73 "	340,8 "	5,552 "	54,48 "
+0,77 "	34,68 "	340,3 "	5,544 "	54,40 "

Tabelle VII.
Quecksilber in concentrirter Lösung von Magnesiumsulfat.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	29,57 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	290,2 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	4,812 mm ²	47,21 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
-0,91 "	31,48 "	308,9 "	5,124 "	50,27 "
-0,83 "	32,85 "	322,3 "	5,345 "	52,45 "
-0,74 "	34,93 "	342,8 "	5,684 "	55,77 "
-0,66 "	37,54 "	368,4 "	6,109 "	59,94 "
-0,57 "	39,60 "	388,6 "	6,444 "	63,24 "
-0,48 "	41,27 "	405,0 "	6,716 "	65,90 "
-0,40 "	43,89 "	430,7 "	7,142 "	70,08 "
-0,31 "	45,88 "	450,2 "	7,466 "	73,26 "
-0,23 "	46,97 "	460,9 "	7,643 "	75,00 "
-0,14 "	48,24 "	473,4 "	7,850 "	77,02 "

(Fortsetzung von Tabelle VII.)

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	51,63 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	506,6 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	8,402 mm^2	82,44 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
+0,09 "	55,41 "	543,7 "	9,018 "	88,48 "
+0,17 "	54,23 "	532,1 "	8,825 "	86,60 "
+0,26 "	52,66 "	516,7 "	8,569 "	84,08 "
+0,34 "	52,06 "	510,8 "	8,472 "	83,13 "
+0,43 "	51,21 "	502,5 "	8,333 "	81,77 "
+0,52 "	49,47 "	485,4 "	8,050 "	78,99 "
+0,60 "	48,24 "	473,4 "	7,850 "	77,02 "
+0,69 "	43,70 "	429,0 "	7,111 "	69,77 "
+0,77 "	40,18 "	394,3 "	6,539 "	64,16 "
+0,86 "	38,83 "	381,0 "	6,320 "	62,01 "

Tabelle VIII.

Quecksilber in concentrirter Lösung von Natriumsulfat.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	32,97 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	323,5 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	5,331 mm^2	52,31 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
-0,91 "	35,85 "	351,8 "	5,797 "	56,88 "
-0,83 "	38,17 "	374,5 "	6,171 "	60,55 "
-0,74 "	39,02 "	382,9 "	6,309 "	61,90 "
-0,66 "	42,02 "	412,3 "	6,795 "	66,67 "
-0,57 "	44,17 "	433,4 "	7,142 "	70,08 "
-0,48 "	45,14 "	442,9 "	7,299 "	71,62 "
-0,40 "	45,76 "	449,0 "	7,398 "	72,59 "
-0,31 "	46,28 "	454,1 "	7,483 "	73,43 "
-0,23 "	46,50 "	456,3 "	7,518 "	73,77 "
-0,14 "	46,50 "	456,3 "	7,518 "	73,77 "
0,00 "	46,83 "	459,5 "	7,571 "	74,29 "
+0,09 "	47,38 "	464,9 "	7,661 "	75,17 "
+0,17 "	47,62 "	467,3 "	7,699 "	75,54 "
+0,26 "	47,50 "	466,1 "	7,680 "	75,36 "
+0,34 "	46,61 "	457,4 "	7,536 "	73,94 "
+0,43 "	44,54 "	437,0 "	7,202 "	70,67 "
+0,52 "	42,37 "	415,8 "	6,850 "	67,21 "
+0,60 "	39,16 "	384,3 "	6,331 "	62,12 "
+0,69 "	37,72 "	370,1 "	6,099 "	59,84 "
+0,77 "	36,58 "	358,9 "	5,915 "	58,04 "
+0,86 "	30,34 "	297,7 "	4,905 "	48,13 "

Tabelle IX.

Quecksilber in concentrirter Lösung von Natriumchlorid.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
−0,57 Dan.	34,69 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	340,4 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	5,641 mm^2	55,35 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
−0,48 "	36,90 "	362,1 "	6,000 "	58,88 "
−0,40 "	39,42 "	386,8 "	6,410 "	62,89 "
−0,31 "	40,21 "	394,6 "	6,539 "	64,16 "
−0,23 "	44,02 "	432,0 "	7,157 "	70,23 "
−0,14 "	46,35 "	454,8 "	7,536 "	73,95 "
0,00 "	50,56 "	496,1 "	8,221 "	80,67 "
+0,09 "	50,70 "	497,5 "	8,243 "	80,88 "
+0,17 "	52,10 "	511,2 "	8,472 "	83,13 "
+0,26 "	52,10 "	511,2 "	8,472 "	83,13 "
+0,34 "	51,11 "	501,5 "	8,310 "	81,54 "
+0,43 "	51,11 "	501,5 "	8,310 "	81,54 "
+0,52 "	50,43 "	494,8 "	8,200 "	80,46 "
+0,60 "	49,77 "	488,4 "	8,093 "	79,41 "
+0,69 "	48,04 "	471,4 "	7,812 "	76,65 "
+0,77 "	45,81 "	449,5 "	7,449 "	73,10 "
+0,86 "	43,27 "	424,6 "	7,036 "	69,04 "

Tabelle X.

Quecksilber in concentrirter Lösung von Zinksulfat.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
−1,00 Dan.	48,36 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	474,7 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	8,030 mm^2	78,79 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
−0,83 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
−0,48 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
−0,31 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
−0,14 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
0,00 "	48,61 "	477,2 "	8,072 "	79,20 "
+0,17 "	48,99 "	480,9 "	8,135 "	79,82 "
+0,34 "	50,32 "	494,0 "	8,356 "	81,99 "
+0,52 "	48,61 "	477,2 "	8,072 "	79,20 "
+0,69 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
+0,86 "	45,28 "	444,5 "	7,518 "	73,77 "

Bei dem letzten der in Tabelle XI (p. 25) angeführten Polarisationszustände ist wahrscheinlich eine Aenderung in der Zusammensetzung der electrolytischen Flüssigkeit dadurch eingetreten, dass etwas Quecksilber in die Lösung übergegangen ist, da eine zweite Versuchsreihe die beträchtlich abweichenden Werthe der Tabelle XII lieferte.

Tabelle XI.

Quecksilber in frisch bereiteter Natronlauge vom spec. Gewicht 1,05.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
—1,00 Dan.	24,86 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	243,9 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	3,981 mm^2	39,06 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
—0,91 "	26,26 "	257,7 "	4,204 "	41,26 "
—0,83 "	27,99 "	274,7 "	4,483 "	43,99 "
—0,74 "	30,78 "	302,0 "	4,929 "	48,36 "
—0,66 "	33,70 "	330,7 "	5,397 "	52,96 "
—0,57 "	35,12 "	344,6 "	5,623 "	55,18 "
—0,48 "	37,72 "	370,1 "	6,040 "	59,26 "
—0,40 "	40,98 "	402,1 "	6,563 "	64,39 "
—0,31 "	42,35 "	415,6 "	6,781 "	66,54 "
—0,23 "	44,50 "	436,7 "	7,126 "	69,92 "
—0,14 "	47,28 "	463,9 "	7,571 "	74,29 "
0,00 "	51,49 "	503,2 "	8,243 "	80,88 "
+0,09 "	50,41 "	494,7 "	8,072 "	79,20 "
+0,17 "	50,41 "	494,7 "	8,072 "	79,20 "
+0,26 "	50,41 "	494,7 "	8,072 "	79,20 "
+0,34 "	50,02 "	490,8 "	8,010 "	78,60 "
+0,43 "	49,02 "	481,0 "	7,850 "	77,02 "
+0,52 "	47,96 "	470,6 "	7,680 "	75,36 "
+0,60 "	47,28 "	463,9 "	7,571 "	74,29 "
+0,69 "	46,23 "	453,6 "	7,403 "	72,64 "
+0,77 "	41,94 "	411,5 "	6,716 "	65,90 "

Tabelle XII.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
—1,00 Dan.	28,18 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	276,5 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	4,513 mm^2	44,29 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
—0,91 "	29,12 "	285,7 "	4,664 "	45,76 "
—0,83 "	29,98 "	294,2 "	4,801 "	47,10 "
—0,74 "	32,33 "	317,2 "	5,177 "	50,80 "
—0,66 "	33,94 "	333,0 "	5,435 "	53,33 "
—0,57 "	34,04 "	334,0 "	5,450 "	53,48 "
—0,48 "	36,03 "	353,5 "	5,770 "	56,62 "
—0,40 "	38,09 "	373,8 "	6,099 "	59,84 "
—0,31 "	40,03 "	392,8 "	6,410 "	62,89 "
—0,23 "	41,69 "	409,1 "	6,676 "	65,51 "
—0,14 "	43,48 "	426,7 "	6,963 "	68,32 "
0,00 "	44,21 "	433,8 "	7,080 "	69,47 "
+0,09 "	45,79 "	449,3 "	7,332 "	71,93 "
+0,17 "	47,39 "	465,0 "	7,589 "	74,47 "
+0,26 "	47,73 "	468,4 "	7,643 "	75,00 "
+0,43 "	45,79 "	449,3 "	7,332 "	71,93 "
+0,77 "	45,38 "	445,3 "	7,267 "	71,31 "
+0,86 "	44,99 "	441,5 "	7,204 "	70,69 "

Um nun zu erfahren, ob wirklich ein geringerer Gehalt der electrolytischen Flüssigkeit an Quecksilber solche Aenderungen hervorbringen könnte, liess ich den letzten der hier angegebenen Polarisationszustände 24 Stunden bestehen, wodurch sich eine braune blättrige Masse (HgO?) in grosser Menge auf der Kuppe bildete. Nachdem ich sie entfernt, und, um eine frische Capillarfläche zu bilden, den oberen Theil des Quecksilbers weggeschleudert hatte, ergab eine in gleicher Weise wie die früheren ausgeführte Versuchsreihe Werthe für die Capillarconstanten, welche in gänzlich regelloser Folge bald zu-, bald abnahmen. Die äussersten Grenzen dieser Werthe waren:

	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
Minimum	35,03 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	343,7 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	5,609 mm^2	55,03 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
Maximum	42,52 „	417,2 „	6,809 „	66,81 „

§ 6. Sehen wir ab von der letzten Versuchsreihe in Natronlauge und einer, welche ich ausser den bereits erwähnten in einer sauren Lösung von Mercuronitrat machte, und die für alle Potentialwerthe in der Quecksilberkuppe gleiche Werthe der Capillarconstanten, nämlich:

$$\begin{array}{l}
 \text{Oberflächenspannung} \left\{ \begin{array}{ll} \text{in conv. Maasse} & 29,36 \text{ mg per mm} \\ \text{in absol. Maasse} & 288,0 \text{ g/sec}^2 \end{array} \right. \\
 \text{Specifische Cohäsion} \left\{ \begin{array}{ll} \text{in conv. Maasse} & 4,682 \text{ mm}^2 \\ \text{in absol. Maasse} & 45,94 \text{ cm}^3/\text{sec}^2 \end{array} \right.
 \end{array}$$

lieferte, so zeigen alle Versuchsreihen die übereinstimmende Erscheinung, dass in einem mittleren bei den verschiedenen Flüssigkeiten verschiedenen Polarisationszustände die Oberflächenspannung ein Maximum erreicht und von hier aus sowohl nach der Seite der positiveren wie negativeren Ladungen der Quecksilberkuppe hin mit der Entfernung von jenem mittleren Polarisationszustände kleiner werdende Werthe annimmt. Dass eine solche Abnahme der Capillarspannung durch starke negative Ladung des Quecksilbers hervorgebracht werden kann, zeigen schon einige Versuche von

Hrn. Quincke, in denen aber electromotorische Kräfte von vier bis zehn Grove angewendet waren, während bei meinen Versuchen nur electromotorische Kräfte von bedeutend geringerer Grösse benutzt wurden.

Bei der Versuchsreihe, die in einer concentrirten Lösung von Zinksulfat angestellt wurde, ergab sich, wie aus Tabelle X hervorgeht, dass die Oberflächenspannung vom Potentialwerth $-0,14$ Dan. bis zum Potentialwerth $-1,00$ Dan. einen constanten Werth behält. Nun besteht aber bei dem ersten dieser Polarisationszustände zwischen der Platinanode und der Quecksilberkuppe eine Differenz von 2 Dan., und nach den Versuchen des Hrn. Exner¹⁾ ist die zur Zersetzung von Zinksulfat zwischen Platinelectroden erforderliche electromotorische Kraft gleich $2,14$ Dan. Eine vollständige Uebereinstimmung mit den Angaben des Hrn. Exner würde also erfordern, dass erst von dem Potentialwerthe $-0,28$ Dan. an die Oberflächenspannung constant geblieben wäre, wenn wir diese Erscheinung als eine Folge der Zersetzung des Zinksulfats ansehen. Da es immerhin möglich ist, dass die dem Potentialwerthe $-0,14$ Dan. entsprechenden Capillarconstanten sich um einen geringen, der Messung entgangenen Betrag von den dem Potentialwerthe $-0,31$ Dan. entsprechenden unterscheidet, so dürfte es im hohem Grade wahrscheinlich sein, dass das Constantwerden der Oberflächenspannung von der Anwesenheit electrolytisch ausgeschiedenen Zinkes verursacht war.

Um nun in Erfahrung zu bringen, wie gross die zur Zersetzung von Magnesium- und Natriumverbindungen erforderlichen electromotorischen Kräfte seien, ersetzte ich in einem Daniell'schen Elemente von der oben beschriebenen Form das Zink einmal durch Magnesium und ein anderes mal durch Natriumamalgam und bestimmte dann die electromotorischen Kräfte dieser Elemente. Ich fand dieselben gleich $1,53$ Dan., resp. $3,77$ Dan. Die electromotorische Kraft, welche zur Zersetzung von Magnesium-, resp. Natriumverbindungen erforderlich ist, ergibt sich demnach zu $2,14 + 0,53 = 2,67$ Dan., resp. $2,14 + 2,77 = 4,91$ Dan.

1) F. Exner, Wied. Ann. 6. p. 353. 1879.

Bei der Lösung von Magnesiumsulfat wäre es daher zu erwarten gewesen, dass von dem Potentialwerth $-2,67 + 1,86 = -0,81$ Dan. an Magnesium electrolytisch ausgeschieden worden wäre, und die Oberflächenspannung einen constanten Werth angenommen hätte. Letzteres ist nun, wie Tabelle VII zeigt, nicht der Fall, und eine Zersetzung des Magnesiumsulfats dürfte daher zweifelhaft sein.

Anstatt der Quecksilberkuppe, wie sie sich in dem Apparate bildete, brachte ich einmal bei derselben Methode der Stromverzweigungen einen kleinen auf einer Glasschale liegenden Quecksilbertropfen auf das Potential $-1,00$ Dan. und liess ihn 24 Stunden in diesem Zustande. Wäre eine Zersetzung des Magnesiumsulfats eingetreten, so hätte dieser Tropfen nachher, durch einen Draht mit einem anderen Tropfen frisch destillirten Quecksilbers leitend verbunden, während beide in dieselbe Flüssigkeit eingetaucht waren, in jenem Drahte einen galvanischen Strom erzeugen müssen, was aber selbst mit Hülfe eines sehr empfindlichen Galvanometers nicht nachzuweisen war.

Zu einer Zersetzung der Natriumverbindungen wäre eine Fortführung der Versuchsreihe bis zu einem Potentialwerthe von $-4,91 + 1,86 = -3,05$ Dan. erforderlich gewesen, was aber ausserhalb der durch die Beobachtungsmethode gegebenen Grenzen lag. Wir sind daher hier ebenso wie bei den übrigen Versuchsreihen (mit Ausnahme der in den Lösungen von Mercuronitrat und Zinksulfat, sowie vielleicht, wenn auch unwahrscheinlich, von Magnesiumsulfat) sicher, dass keine Zersetzung an der Quecksilberkuppe stattgefunden hat, und wir dem infolge der Polarisation an der Kuppe bestehenden Gleichgewichte zwischen molecularen und electrischen Kräften nahe waren.

Ueber die hierbei vorhandenen Zustände äussert sich Hr. Helmholtz¹⁾ in einem Berichte, den er über die Resultate der vorliegenden Untersuchung der hiesigen Kgl. Akademie der Wissenschaften vorlegte, wie folgt:

„Dem Potentialunterschiede, der dann noch zwischen

1) H. Helmholtz, Berl. Monatsber. vom 3. Nov. 1881. p. 945 und Wissensch. Abh. 1. p. 925. 1882.

mindestens einer der Electroden und der Flüssigkeit, meistens aber wohl zwischen beiden Electroden und der letzteren bestehen muss, wird an den Grenzflächen selbst eine electricische Doppelschicht entsprechen, wie eine solche sich nach den allgemeinen Sätzen der Electricitätsvertheilung ausbilden muss an jeder Fläche, an der ein Sprung im Werthe des Potentials stattfindet. Ich habe schon früher¹⁾ nachgewiesen, dass die Grösse der Potentialdifferenz P durch das Moment der Doppelschicht m gegeben ist, indem:

$$P = 4\pi m.$$

Unter Moment der Doppelschicht verstehe ich die Dichtigkeit der positiven Flächenbelegung multiplicirt mit dem Abstände von der negativen Flächenbelegung. Jede elementare Electricitätsmenge in einer solchen Doppelschicht wird abgestossen von den benachbarten gleichnamigen Mengen derselben Schicht, angezogen durch die entgegengesetzten der anderen Schicht. Da aber die Theile der eigenen Schicht näher sind als die gleich grossen der entgegengesetzten und näher den tangentialen Richtungen in der Fläche liegen, so wird die Abstossung in Richtung der Fläche die Anziehung überwiegen, und in jeder mit einer Doppelschicht belegten Fläche muss die electrostatische Kraft eine Dehnung der Fläche hervorzubringen streben. Wenn also die electricisirte Fläche eine capillare Contractionskraft von gewisser Grösse hat, so wird die mit einer Doppelschicht beladene Fläche eine Verminderung der capillaren Spannung zeigen müssen. Es wäre also unter diesen Umständen zu erwarten, dass die capillare Spannung der Fläche im unbeladenen Zustande ein Maximum sein müsste.“

Mannigfache Versuche von Herwig²⁾, der Quecksilbermengen, die als Tropfen auf Glasplatten lagen oder sich in engen Röhren befanden, mit dem Conductor einer Electricirungsmaschine verband, zeigten, dass mit der Electricirung jedesmal eine Verminderung der Oberflächenspannung auftrat. Es fand hier also auch eine Abstossung der gleichartig ge-

1) Helmholtz, Pogg. Ann. 89. p. 225—228. 1853. und Wissensch. Abh. 1. p. 488—491. 1882.

2) H. Herwig, Pogg. Ann. 159. p. 489. 1876.— Wied. Ann. 1. p. 73. 1873.

ladenen Theilchen in der Oberfläche statt, durch welche die Oberflächenspannung vermindert wurde.

In unmittelbarem Anschluss an das oben Citirte fährt dann Hr. Helmholtz in folgender Weise fort:

„Nun haben wir es bei den polarisirten Electrodenflächen allerdings mit einer viel complicirteren Anordnung zu thun, da die Electricität, welche im Electrolyten sich anhäuft, nach Faraday's Gesetz jedenfalls ponderable Ionen des Electrolyten mit herangeführt hat. Aber die eben angestellte Betrachtung lässt sich auch noch erheblich verallgemeinern auf einem Wege, der schon von Hrn. Lippmann eingeschlagen ist, wobei nur die Voraussetzung festgehalten zu werden braucht, dass die Kräfte, unter deren Einfluss die Grenzschichten sich bilden, conservative Kräfte seien, und die dabei eintretenden Aenderungen daher vollkommen reversibel. Das thatsächliche Vorhandensein der Reversibilität dieser Processe ist durch die Versuche von Hrn. Lippmann gleichzeitig grossentheils bestätigt worden. Für unseren Zweck lässt sich die bezeichnete Verallgemeinerung am einfachsten in folgender Form ausführen. Es sei ω die Flächenausdehnung der Berührungsfläche und ϵ das Quantum Electricität, was im Metall längs der Flächeneinheit angehäuft ist. Im Electrolyten wird der Menge $+\epsilon$ die Menge $-\epsilon$ gegenüber liegen müssen, und durch deren Heranfliessen werden äquivalente Quanta des Anion herangeführt und angehäuft sein. Unsere Annahme besteht also wesentlich darin, dass die Menge und Anordnung dieser ponderablen Molecüle, sowie die der entsprechenden electrischen Schichten im Metall nur abhängen von der auf jeder Flächeneinheit angesammelten Electricitätsmenge ϵ . Ist diese Annahme zulässig, so ist der physikalische Zustand der Fläche vollständig definirt, wenn die Grössen ω und ϵ für sie gegeben sind.“

„Um diesen Zustand der Fläche herzustellen oder zu verändern, wird eine gewisse Arbeit W aufgewendet werden müssen. Erstens wird die Fläche gegen den Einfluss ihrer capillaren Spannung gedehnt werden müssen. Nennen wir T die Kraft, mit welcher die Spannung der Fläche auf jede Längeneinheit ihrer Begrenzung wirkt, so ist bekanntlich

$T.d\omega$ die Arbeit, welche bei der Dehnung der Fläche ω auf $\omega + d\omega$ gegen die Capillarspannung zu leisten ist. Zweitens ist Arbeit nöthig, um neue Quanta Electricität der Doppelschicht zuzuführen. Soll in einen Leiter, dessen Potential (electrostatisch gemessen) p , und dessen galvanische Constante k ist, ein neues Quantum Electricität dE eingeführt werden, so ist dazu die Arbeit $(p - k)dE$ nöthig. In unserem Falle ist im Metall $\varepsilon\omega = E$ und $-\varepsilon.\omega$ im Electrolyten. Die gesammte Arbeit dW für gleichzeitige Zunahme von ω um $d\omega$ und von E um dE ergibt sich also:

$$dW = T.d\omega + (p_m - p_f - k_m + k_f)d(\omega.\varepsilon), \quad \text{oder:} \\ = [T + \varepsilon(p_m - p_f - k_m + k_f)]d\omega + \omega[p_m - p_f - k_m + k_f]d\varepsilon.$$

Da unter der Voraussetzung conservativer Kräfte W eine Function nur von ω und ε sein muss, so folgt, dass:

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} [T + \varepsilon(p_m - p_f - k_m + k_f)] = \frac{\partial}{\partial \omega} [\omega(p_m - p_f - k_m + k_f)],$$

oder, wenn wir:

$$p_m - p_f = P,$$

setzen und berücksichtigen, dass P nicht von ω und k_m , und k_f weder von ε noch von ω abhängig sind:

$$\frac{\partial T}{\partial \varepsilon} + \varepsilon \frac{\partial P}{\partial \varepsilon} = 0.$$

Da T und P nur Functionen von ε sind, nicht von ω , so können wir auch schreiben:

$$\frac{\partial T}{\partial P} = -\varepsilon.^1)$$

Letztere Gleichung sagt aus, dass für einen Grenzwert von T die Dichtigkeit $\varepsilon = 0$ sein müsse. Ausserdem zeigt diese Gleichung, dass der absolute Werth der angesammelten Electricität ε durch Messungen von T und P in absolutem Maasse gefunden werden kann.“

„Die Voraussetzung, dass es conservative Kräfte sind, die das Gleichgewicht an einer polarisirten Fläche bestim-

1) Hr. Lippmann hat (Ann. de chim. et de phys. (5) 5. p. 520. Gleichung (δ)) die durch Differentiation dieser Gleichung nach P entstehende Gleichung:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial P^2} = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial P},$$

gefunden und aufgestellt.

men, führt also nothwendig zu der Voraussetzung, dass in diesem Zustand der maximalen Spannung der Oberfläche die letztere frei von jeder electrischen Doppelschicht sei, und dass eben dann auch kein Potentialunterschied zwischen dem Quecksilber und der Flüssigkeit besteht. Diese Folgerung kann durch weitere Versuche geprüft werden, da man jede Ladung einer Quecksilberfläche durch schnelle Vergrößerung derselben, wie sie beim Abtropfen vorkommt, muss beseitigen können.“

„Faraday's electrolytisches Gesetz, dessen strenge Giltigkeit alle späteren Versuche nur bestätigt haben, zeigt, dass, wo keine Electrolyse möglich ist, auch keine Electricität vom Metall zum Electrolyten oder umgekehrt übergehen kann. Einen scheinbaren Widerspruch dagegen könnte man in den bekannten älteren Versuchen über galvanische Ströme, die durch ungleichzeitiges Eintauchen zweier gleichartiger Electroden in die gleiche Flüssigkeit erregt werden, zu finden glauben. Diese zeigen allerdings, dass sogar ohne vorausgegangene Stromwirkung an den zuerst eingetauchten Platten in den ersten Secunden oder Minuten nach dem Eintauchen Veränderungen vor sich zu gehen pflegen, welche den Potentialunterschied zwischen dem Metall und der Flüssigkeit verändern.“

„Das Quecksilber, als Electrode angewendet, hat bei den hierher gehörigen Versuchen einen wichtigen Vortheil vor den festen Metallen. Seine Berührungsfläche mit der Flüssigkeit ist dehnbar und kann beliebig verkleinert oder vergrößert werden, und wenn man die oberflächlichen Theile des Quecksilbers sich in einer Reihe von Tropfen sammeln und abfallen lässt, so können sich fortdauernd aus dem Innern des reinen Metalls neue Theile der Oberfläche entwickeln, die vorher weder mit der Luft noch mit der Flüssigkeit in Berührung waren. In der That hat auch schon Hr. Quincke¹⁾, wie mir scheint mit Recht, auf die Analogie der durch schnell tropfendes Quecksilber erregten Ströme mit denen aufmerksam gemacht, welche bei festen Metallen durch ungleichzeitiges Eintauchen erregt werden.“

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

„Der Sinn dieser von selbst eintretenden Veränderung an der neugebildeten Quecksilberoberfläche ergibt sich aus Hrn. Lippmann's²⁾ und Hrn. Quincke's Beobachtungen. Nach des letzteren sehr mannigfachen Versuchen geht der positive Strom, der durch abtropfendes und sich im unteren Theile des Electrolyten wieder sammelndes Quecksilber erzeugt wird, in den bisher untersuchten Electrolyten immer in Richtung des tropfenden Quecksilbers, d. h. die sich unten sammelnde Quecksilbermasse, an deren Oberfläche die Schichten, die die Aenderung hervorgebracht haben, sich concentriren, hat positiveres Potential als die obere durch Abtropfen immer wieder erneute Fläche.“

„Eine solche Potentialdifferenz fordert eine electricische Doppelschicht, deren positive Hälfte im Innern des unteren Quecksilbers, die negative dagegen, am Anion der Flüssigkeit haftende in der Flüssigkeit liegt. Dadurch ist der Sinn der electricischen Ladung gegeben, welche sich mit mässiger Geschwindigkeit an der Oberfläche des Quecksilbers bildet. Dass diese Geschwindigkeit eine mässige ist, folgt aus dem Umstande, dass langsamer Tropfenstrom schwache Potentialunterschiede hervorbringt, dass diese aber, wie Hr. Quincke gezeigt hat, bei wachsender Geschwindigkeit des Tropfenstroms sich bald einem Maximum nähern, welches durch weitere Steigerung der Geschwindigkeit nicht mehr überschritten wird. Dies letztere wird eintreten, sobald die neuen Theile der oberen Quecksilberfläche so schnell in die Tropfen übergehen, dass sie sich nicht mehr merklich laden können, ehe sie abreissen, und daher die obere Fläche in vollständig unverändertem Zustande bleibt.“

„Nach Faraday's Gesetz würde der hierbei vor sich gehende Eintritt positiver Electricität in das Metall nur mittelst einer Electrolyse stattfinden können, die einen Stoff beträfe, welcher noch geringere Anziehung zur positiven Electricität hat als das Quecksilber. Zunächst wäre hier an den atmosphärischen Sauerstoff zu denken, dem man, wenn er electricisch neutral in der Flüssigkeit aufgelöst ist,

1) Lippmann, Pogg. Ann. 149, p. 556—558. 1873.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

ausreichende Verwandtschaft zur negativen Electricität zuschreiben könnte, um diese dem Quecksilber zu entziehen und dafür positive an das Metall abzugeben. Die Langsamkeit der Ladung würde sich dadurch erklären, dass dieser gelöste Sauerstoff in geringen Mengen vorhanden ist und nur langsam durch Diffusion erneuert werden kann. Zur Prüfung dieser Hypothese würden noch Versuche anzustellen sein, um festzustellen, ob verminderter Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit die Strömungen bei gleicher Tropfenzahl für die Secunde schwächer macht. Hr. Quincke's¹⁾ Versuche zeigen, dass die Wirkung nicht aufhört, auch wenn man den Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit soweit beseitigt, als dies durch Auskochen geschehen kann. Bei den enorm grossen Mengen galvanischer Electricität, welche jedes Milligramm Sauerstoff liefern kann, und der Kleinheit der unteren Quecksilberfläche, welche zu polarisiren ist, wird man kaum darauf rechnen können, durch irgend eine chemische Methode die Flüssigkeit genügend von Sauerstoff zu reinigen, um jede electrolytische Wirkung des letzteren definitiv aufzuheben, wenn auch Verlangsamung ähnlicher Vorgänge z. B. an Platinflächen durch möglichste Beseitigung des gelösten Sauerstoffs sich sehr wohl erreichen lässt.“

„Wäre einer der in grösseren Mengen vorhandenen Bestandtheile der Flüssigkeit an der Electrolyse Schuld, so würde wohl dieser ganze Process der Ladung zweier sich berührender Flächen in unwahrnehmbar kurzen Zeitperioden zu Stande kommen können.“

„Ich möchte aber die hier hingestellte Hypothese ausdrücklich als solche anerkannt wissen. Für das Folgende genügt uns zunächst die Thatsache, dass unter den bisher eingehaltenen Bedingungen der Versuche, Quecksilber in Berührung mit electrolytischer Flüssigkeit sich nur langsam positiv gegen die Flüssigkeit ladet.“

„Die Langsamkeit dieser Ladung bei beschränkter Diffusion hat sich übrigens viel auffallender in Hr. Lippmann's Versuchen mit dem Capillarelectrometer gezeigt, in-

1) Quincke, Pogg. Ann. **153**. p. 170. 1874.

sofern der feine Quecksilberfaden desselben aus jedem Grade der Ablenkung, wenn er so gut isolirt, als der Apparat es gestattet, sich selbst überlassen bleibt, allmählich sich immer wieder einer bestimmten Gleichgewichtslage nähert, die verschieden ist von der, welche frisch abgetropfted Quecksilber annimmt. In der feinen Capillarröhre des Lippmann'schen Instrumentes geschieht die Diffusion nur ausserordentlich viel langsamer als in den eben besprochenen Tropfapparaten und braucht Stunden¹⁾, während die unmittelbare electrolytische Ausgleichung mit der Säure, falls eine solche möglich wäre, im Querschnitt der Röhre ohne Verzögerung von Statten gehen könnte.“

„Daraus schliesse ich, dass, wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolirte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Electrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Electrolyt kein verschiedenes Potential haben können. Denn hätten sie es — wäre z. B. das Quecksilber positiv — so würde jeder fallende Tropfen eine Doppelschicht an seiner Oberfläche bilden, welche positive Electricität aus dem Quecksilber wegnähme und dessen positives Potential kleiner und kleiner machte, bis es dem der Flüssigkeit gleich wäre.“

Eine solche Entladung der Quecksilberkuppe habe ich nun in $\frac{1}{10}$ -, 1- und 5-procentiger Schwefelsäure, in Lösungen von Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Chlornatrium und verdünnter Natronlauge in folgender Weise erreicht. Nachdem ich alle oben beschriebenen Stromleitungen unterbrochen, tauchte ich den Draht *i* (Fig. 1) in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss, das durch einen Schlauch mit einem Glashahn verbunden war, dessen Ausflussrohr zu einer feinen capillaren Spitze ausgezogen war. Diese Spitze wurde nun in den Electrolyten eingesenkt und der Hahn so weit geöffnet, dass aus ihr das Quecksilber in einem staubförmigen Strahle auf den Boden des Gefässes *ee* (Fig. 1) herabrieselte. Ein in den Draht *i* eingeschaltetes Galvanometer zeigte, dass durch ihn ein positiver Strom in der Richtung des tropfenden

1) Lippmann, Pogg. Ann. **149**. p. 551. 1873.

Quecksilbers ging, dass also für gewöhnlich die Quecksilberkuppe positiv gegen den Electrolyten geladen war. Durch einen passend angebrachten Heber wurde das sich hier ansammelnde Quecksilber immer auf demselben Niveau erhalten und dadurch ein Ueberfließen des Gefässes *ee* (Fig. 1) verhütet. Die Werthe der Capillarconstanten, welche ich unter diesen Umständen erhielt, stimmten ziemlich genau mit den früher beobachteten Maximalwerthen. Das Niveau des Quecksilbers in dem als Druckreservoir dienenden Gefässe, in welches, wie erwähnt, der zur Quecksilberkuppe führende Draht eintauchte, lag gewöhnlich ungefähr 20 cm höher als die feine Oeffnung, aus welcher der als Electrode dienende Quecksilberstaub hervorquoll. Ich habe nicht bemerken können, dass ein Vermindern dieser Höhendifferenz auf 10 cm oder ein Steigern derselben auf 60 cm die Grösse der Capillarconstante beeinflusst hätte, sodass eine völlige Entladung der Quecksilberkuppe anzunehmen ist.

Dass die bei diesen Versuchen sich ergebenden Werthe der Oberflächenspannung in der That Maximalwerthe waren, konnte überdies dadurch nachgewiesen werden, dass nach dem Einschalten irgend einer beliebig gerichteten electromotorischen Kraft in den die Quecksilberkuppe mit dem Quecksilberstrahl verbindenden Draht jedesmal die Messung einen kleineren Werth der Capillaritätsconstante ergab als vorher. Die unbedeutenden Abweichungen, welche zwischen den Maximalwerthen der Capillaritätsconstanten, wie sie in § 5 aufgeführt sind, und den durch die letzterwähnten Versuche erhaltenen bestanden, finden wohl darin eine Erklärung, dass zu ihrer Bestimmung sowohl verschiedene Quecksilber- als Flüssigkeitsmengen verwendet wurden, was eine Verschiedenheit der die Oberflächenspannung beeinflussenden und niemals ganz zu entfernenden Spuren von Verunreinigungen des Quecksilbers sowohl wie der Flüssigkeit unvermeidlich machte.

Es erschien nun noch wünschenswerth einige Versuche über die Zeit anzustellen, welche eine völlig entladene Quecksilberoberfläche nöthig hat, um sich unter einer electrolytischen Flüssigkeit wieder electrisch zu laden. Nachdem ich das Gefäss *ee* (Fig. 1) mit $\frac{1}{10}$ -procentiger Schwefelsäure

gefüllt, stellte ich nach der früher beschriebenen Methode das Maximum der Krümmung her und bewirkte gleichzeitig eine Entladung der Kuppe dadurch, dass ich sie entweder mit einer tröpfelnden Quecksilberelectrode verband oder die in den früheren Angaben durch den Potentialwerth $+0,09$ Dan. bezeichnete Stromverzweigung herstellte; dann unterbrach ich, durch das Ophthalmometer blickend, den zur Quecksilberkuppe führenden Draht. Sofort war eine anfangs erhebliche aber immer schwächer werdende Vergrösserung des Spiegelbildes, also eine Abnahme der Oberflächenspannung zu bemerken, welche in sehr geringem Maasse längere Zeit fort-dauerte. Weil eine genaue Messung der schliesslich eintretenden Oberflächenspannung nach der oben dargelegten Methode nicht ohne Formveränderung der Kuppe, wie sie mit der Herstellung der Maximalkrümmung verbunden ist (wodurch eine Aenderung in der electricischen Ladung eingetreten wäre), zu erzielen war, so liess sich nur eine nach meiner Ueberzeugung allerdings ziemlich sichere Schätzung aus der Vergrösserung des Spiegelbildes vornehmen; sie ergab bei vielen Versuchen dieser Art immer Werthe der Oberflächenspannung, welche zwischen 35 und 36 mg (nach conventionellem Maasse) lagen. Bei den früheren Messungen, deren Resultate in den Tabellen I bis XII angegeben sind, konnte eine Formveränderung der Kuppe ungehindert vorgenommen werden, weil die zur Kuppe führende Leitung nicht unterbrochen wurde, also ein Ab- oder Zufliessen von Electricität stattfinden konnte.

Wurde nach der Entladung und Isolirung der Quecksilberkuppe der über den Rand *mm* (Fig. 2) hervorragende Theil mittelst eines Glasstreifens in geschickter Weise fortgeschleudert, so drang, da durch den geringen Quecksilberverlust das Niveau in der weiten Schale *a* (Fig. 1) fast gar nicht beeinflusst wurde, sofort Quecksilber, eine neue Kuppe bildend, aus der Oeffnung *oo* (Fig. 2) hervor, und die Beobachtung durch das Ophthalmometer ergab, nachdem die durch das Fortschleudern in starke Erschütterung versetzte Fläche wieder zur Ruhe gekommen war, noch eine geringe Abnahme der Capillarconstante. In wie weit letztere unmittelbar

nach dem Wegschleudern mit der einer völligen Entladung entsprechenden übereinstimmte, war infolge der erwähnten heftigen Bewegung der Kuppe nicht festzustellen. Da eine fast völlige Neubildung der Oberfläche eintrat, so ist zu vermuthen, dass sich ein Werth ergeben hätte, welcher dem Maximum nahe lag.

Den bereits mehrfach citirten Bericht schliesst Hr. Helmholtz mit folgenden Worten:

„Ueber die hypothetische Ursache der Veränderung, welche an einer neugebildeten Quecksilberoberfläche vor sich geht, zeigen diese Versuche wenigstens so viel, dass sie in einer durch den electrolytischen Strom zu beseitigenden, also auch durch den entgegengesetzten Strom hervorzurufenden Veränderung besteht, da sie durch fortdauernde galvanische Ausgleichung der Fläche gegen eine sich fortdauernd erneuernde Tropffläche ferngehalten werden kann. Wäre nach der oben vorgebrachten Hypothese Sauerstoff das in der negativen Grenzschicht des Electrolyten gesammelte Anion, so wäre dieser Bedingung offenbar Genüge geleistet. Quecksilber, dessen Oberfläche seit längerer Zeit mit einem lufthaltigen Electrolyten in Berührung ist, wird also im allgemeinen positiv geladen sein und bedarf der Wasserstoffzuführung durch einen kathodischen Strom, um in seiner Capillarspannung zuzunehmen. Das ist der von Hrn. Lippmann vorzugsweise beobachtete gewöhnliche Fall. Dehnung der Fläche verdünnt die vorhandene electriche Doppelschicht derselben und vermindert damit den Potentialunterschied zwischen Quecksilber und Electrolyten. Dadurch wird die vorhandene electromotorische Kraft der Zelle in dem Sinne geändert, dass ein anodischer Strom begünstigt wird. Jenseits des Maximum aber muss sich alles dies umgekehrt verhalten.“

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Geheimrath Helmholtz für die freundliche Unterstützung in Rath und That, welche er mir bei der Ausführung der in vorliegender Abhandlung beschriebenen Versuche hat zu Theil werden lassen, meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Berlin, Physik. Inst. Januar 1882.

König Fig. 1-10. Hallock Fig. 11-12.