3) Während späterer Stadien der Stromentwicklung steigt umgekehrt die Kraft für kleinere Widerstände stärker an. Hierfür ist es unmöglich, einen bestimmten mathematischen Ausdruck zu geben, da die weitere Ausbildung des Magnetismus in den festen Electromagneten nicht nur durch eine ungenügend bekannte Function der Stromstärke bedingt ist, sondern auch ohne Zweifel in jedem Augenblicke sich mit den Werthen dieser Function auf bereits vergangene Werthe von i bezieht.

Besonders überraschend und für praktische Anwendungen wohl beachtenswerth dürfte die sehr langsame Stromentwicklung bei den grösseren Widerständen sein. Für 13,4 S.-E. Widerstand ist nach 4 Secunden noch kaum die volle mögliche Kraft erreicht.

Die vorstehenden Versuche umfassen nach allem Gesagten das für die gewöhnliche Praxis einzuhaltende Anwendungsgebiet der Maschine, worauf ich mich zunächst beschränken wollte.

Darmstadt, den 14. März 1879.

III. *Ueber die Polarisation in Electrolyten;* *von R. Colley.¹⁾*

Professor der Physik an der Universität Kasan.

§. 1. Die Frage, was in einer in einen Stromkreis eingeschalteten Zersetzungszone vorgeht, wenn die electromotorische Kraft zur Zersetzung der Flüssigkeit in derselben unzureichend ist, ist in neuerer Zeit Gegenstand mehrerer Untersuchungen, namentlich von Varley²⁾, Helmholtz³⁾ und Herwig⁴⁾ gewesen. Man hat ver-

1) Mit Kürzungen. Die Red.

2) Philos. Trans. CLXI. p. 129. 1871.

3) Pogg. Ann. CL. p. 483. 1873.

4) Wied. Ann. II. p. 566. 1877; IV. p. 187. und 465. 1878. Die erste dieser Abhandlungen erschien, als ich den experimentellen Theil

sucht, die Zersetzungszelle mit einem Condensator zu parallelisiren.

Es ist hierbei denkbar, dass ein Strom von grosser electromotorischer Kraft, aber kurzer Dauer, der Zersetzungszelle eine Electricitätsmenge zuführen könne, welche wegen ihrer enormen condensatorischen Capacität zu ihrer Ladung bis zu der zur Zersetzung der Electrolyten erforderlichen Potentialdifferenz unzureichend ist. — Zur Prüfung dieses Satzes habe ich schon früher den folgenden Versuch¹⁾ angestellt.

Eine mit Jodkaliumstärkekleister gefüllte Zersetzungszelle mit Platinblechen von 4 qcm Oberfläche als Electroden wurde mit einem Galvanometer von sehr kleinem Widerstande zusammen durch einen Commutator abwechselnd einmal mit einer Batterie von 5 Daniell'schen Elementen und einem Widerstande von 4000 S.-E., sodann mit einem kuzen, dicken Drahte verbunden. Durch das Galvanometer gingen also abwechselnd die Ladungs- und Entladungsströme. Die Dauer der ersteren konnte durch den Commutator regulirt werden. Betrug dieselbe nicht mehr als 0,0055 Secunden, so konnte man in dem Gefässe nicht die mindeste Spur von Electrolyse bemerken, und das Galvanometer blieb auf Null. Der Entladungsstrom führte also dieselbe Quantität Electricität fort, welche von dem Ladungsstrome zugeführt wurde. Bei verlängerter Dauer des Ladungsstromes oder bei Verminderung des Widerstandes des Batteriezweiges, überhaupt bei Vermehrung der Electricitätsmenge, welche jedesmal von dem Ladungsstrome zugeführt wurde, zeigte sich sofort die Anwesenheit von Electrolyse und eine Ablenkung der Galvanometernadel. Durch einen besondern Versuch wurde ermittelt, dass das Maximum der electromotorischen Kraft der Pola-

meiner Arbeit nahezu beendigt hatte. Wo meine Versuche mit denen Herwig's vergleichbar sind, ist eine vollkommene factische Uebereinstimmung zu bemerken; in der Interpretation derselben weichen wir jedoch sehr wesentlich voneinander ab.

1) Journal der Russ. Physik.-chem. Gesellschaft. VIII. p. 400. 1876.

risation in der Flüssigkeit ungefähr 0,7 Daniell betrug; also die angewandte electromotorische Kraft viel grösser ist, als zur Zersetzung erforderlich ist.

§ 2. Man kann sich zweierlei Ansichten über den Electrolyten mit den Electroden als ein Condensatorensystem bilden. Erstens können wir annehmen, dass derselbe als ein Condensator wirkt, in welchem der Electrolyt die Rolle eines Dielectricums übernimmt und die Electroden die der Belege. Alle angeführten Erscheinungen erklären sich durch diese Ansicht, wenn wir die Annahme machen, dass die Dielectricitätsconstante des Electrolyten sehr gross im Verhältnisse zu der der gewöhnlichen Isolatoren ist, sodass also, wenn die eine Electrode durch Verbindung mit dem einen Batteriepole auf ein bestimmtes Potential geladen wird, die andere, ebenso wie der andere Pol zur Erde abgeleitet ist, nur die dielectrische Polarisirung des Electrolyten zu betrachten ist, nicht aber die der sie umgebenden Luft. Dann wird sich die positive und negative Electricität fast ausschliesslich an den Contactstellen der Electroden mit dem Electrolyten ansammeln.

Viele Betrachtungen scheinen zu Gunsten der Auffassung des Electrolyten als Dielectricum zu sprechen. Verbinden wir die Electroden mit den Polen einer Batterie, so wird in dem Electrolyten, ausser der zur Zersetzung desselben nöthigen Arbeit gegen chemische Kräfte, jedenfalls noch eine Arbeit verbraucht, die zu einer Orientirung der Molecüle, resp. der Richtung ihrer Oscillationen nach der Theorie von Clausius erforderlich ist. Nach dem Aufhören des Stromes treten dann die Zustände vor dem Durchleiten desselben wieder ein. Da nun bei der dielectrischen Polarisirung eine ähnliche zeitliche Veränderung des electrischen oder des molecularen Gleichgewichts stattfindet, so ist die Analogie zwischen diesen Erscheinungen klar. Ob aber der ebenerwähnten Arbeit die enorme, in einer polarisirten Zersetzungs- zelle aufgehäufte potentielle Energie allein zugeschrie-

ben werden kann, ist eine von vornherein nicht zu lösende Frage.¹⁾

Zweitens können wir uns auch vorstellen, dass jede Electrode ein Condensator sei, und der Electrolyt die Rolle eines Leiters übernehme. Ist die eine Electrode mit der Batterie verbunden, die andere aber, ebenso wie der zweite Pol der Batterie mit der Erde, so stellt demnach die Zersetzungszone eine Cascadenbatterie von zwei Leydener Flaschen dar. Hier würden das Metall und die anliegende Schicht der Molecüle der Flüssigkeit als Belege, als Isolator die intermoleculare Entfernung dienen, welche die Molecüle von dem Metalle trennt. Da wegen der geringen Grösse der electromotorischen Kraft eine wirkliche Ausscheidung von Jonen unmöglich ist, kann hier nicht eine Schicht Gas als Isolator fungiren. Die enorme Capacität der Condensatoren kann hier durch die ausserordentliche Nähe der Belege erklärt werden.

Obgleich wir nicht wissen, worin eigentlich die Bewegung der Electricität in den Dielectricis und in den Leitern besteht, so können wir doch zwischen diesen beiden Fällen folgenden principiellen Unterschied aufstellen: Im Dielectricum bringt die Arbeit der electromotorischen Kräfte eine Verschiebung der Electricität hervor, welche einen Vorrath von potentieller Energie darstellt. Beim Entfernen der electromotorischen Kraft stellt sich von selbst das frühere electrische Gleichgewicht her, und es geht in umgekehrter Richtung ein Strom durch die Schliessung. Im Leiter dagegen setzt sich die Arbeit in Wärme um.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit besteht darin, das Dilemma zu lösen, welche von den beiden Anschauungen

1) Das Vorhandensein einer dielectrischen Polarisation in den Electrolyten ist schon von Faraday (Exp. Res. § 1164, 1343—1358, 1699—1708) ausgesprochen, aber wohl nicht mit der Polarisation der Electroden identificirt worden.

die richtige sei, ob die Polarisation in den Electrolyten eine dielectriche Polarisation sei, oder ob sie ihren alten Namen „Polarisation der Electroden“ verdient. Ich betone, dass hier nur von Polarisation durch Ströme die Rede ist, die die Flüssigkeit nicht zu zersetzen vermögen; selbstverständlich können im Falle einer wirklich vor sich gehenden Zersetzung die ausgeschiedenen und an den Electroden angesammelten Ionen Quellen von Energie für einen Strom von umgekehrter Richtung sein.

Die früheren Arbeiten über diesen Gegenstand geben keinen sichern Anhaltspunkt zur Lösung unseres Dilemmas, hauptsächlich deshalb, weil dabei mitunter der Unterschied, ob der Strom wirklich durch die ganze Schliessung durchging oder nicht, nicht berücksichtigt werden konnte, auch bei allen Untersuchungen über die Polarisation der Electroden ihre Abhängigkeit von der Stromstärke, nicht aber von der electromotorischen Kraft der Kette gesucht wurde.

Wir betrachten zuerst die Electricitätsbewegung in einem Stromkreise, in den ein Condensator eingeschaltet ist.

Das eine Ende eines Leiters vom Widerstande R (Taf. II Fig. 1) kann entweder mit dem positiven Pole einer constanten Kette, deren constantes Potential V sei, oder mit der Erde verbunden werden; das andere ist mit einer der Belegungen eines Condensators von der Capacität C' verbunden. Die zweite Belegung des Condensators, ebenso wie der negative Pol der Batterie sind durch Verbindung mit der Erde T durch Zweige ohne Widerstand stets auf dem Potential Null erhalten. Es sei v das veränderliche Potential auf dem Belege C' des Condensators. Unsere Betrachtungen bleiben ungeändert, wenn wir die Verbindung mit der Erde aufheben, aber die Verbindung des negativen Pols der Kette mit dem zweiten Belege des Condensators bestehen lassen.

Der Leiter R sei mit der Batterie in Verbindung gebracht, dann ist die Menge der positiven Electricität, welche R in einem beliebigen Zeitraume t durchfliesst,

gleich dem Quantum, welches sich auf dem ersten Belege C des Condensators angesammelt hat, also:

$$(1) \quad \int_0^t \frac{V-v}{R} \cdot dt = C'v \quad \text{oder} \quad \frac{V-v}{R} = C' \frac{dv}{dt}.$$

Da für $t = 0$, $v = 0$ ist, so folgt:

$$(2) \quad \frac{V-v}{R} = \frac{V}{R} e^{-\frac{1}{C'R} \cdot t}.$$

Auf dieselbe Weise finden wir für den Entladungsstrom des Condensators, wenn letzterer bis zum Potential V geladen ist:

$$(3) \quad \frac{v}{R} = \frac{V}{R} e^{-\frac{1}{C'R} \cdot t}.$$

Jetzt seien zwei Condensatoren (Taf. II Fig. 2) von gleicher Capacität C in die Schliessung eingefügt. Im ersten Condensator sei der erste Beleg gänzlich von dem zweiten umhüllt, sodass also die Electricitätsmenge auf beiden Belegen stets gleich und von entgegengesetztem Zeichen ist. Es sei r der Widerstand des beide Condensatoren verbindenden Leitungsdrahtes; v und v' das Potential auf dem ersten und zweiten Belege des ersten Condensators, v'' auf dem ersten Belege des zweiten Condensators. Nun ist wie oben:

$$(4) \quad \int_0^t \frac{V-v}{R} dt = C(v-v').$$

$$(5) \quad \int_0^t \frac{v'-v''}{r} dt = C v''.$$

Da ferner die Ströme in den Zweigen R und r in jedem Zeitmomente gleich sind, indem der erste Condensator geschlossen ist (wie z. B. eine mit Flüssigkeit umgebene Electrode), so folgt:

$$(6) \quad \frac{V-v}{R} = \frac{v'-v''}{r}.$$

Aus den Gleichungen (4), (5), (6) lassen sich v , v' , v'' berechnen.

Zur Ermittlung von $V-v$ differenziren wir die drei obigen Gleichungen: Daraus und aus Gleichung (6) ergibt sich nach Elimination von v' , v'' , $\frac{dv'}{dt}$, $\frac{dv''}{dt}$:

$$(7) \quad \frac{2}{C(R+r)} (V-v) = \frac{d}{dt} (V-v),$$

woraus folgt:

$$(8) \quad V-v = A e^{-\frac{2}{C(R+r)} \cdot t}$$

Analog ergibt sich:

$$(9) \quad v-v'' = B e^{-\frac{2}{C(R+r)} \cdot t}$$

Zur Bestimmung der Integrationsconstanten kann nicht $v = v' = v'' = 0$, also $v' - v'' = 0$ für $t = 0$ gesetzt werden, während $V-v$ von Null verschieden wäre, da damit der zu jeder Zeit richtigen Gleichung (6) nicht genügt würde. Indess haben wir nur den Condensatoren, nicht aber den Leitern R und r eine bestimmte Capacität zugeschrieben. In ihnen muss also momentan nach der Schliessung des Stromkreises eine bestimmte Vertheilung des Potentials eintreten, während die Condensatoren als Körper von endlicher Capacität noch nicht Zeit haben, sich merklich laden zu können. Deshalb müssen wir als Anfangsmoment $t = 0$ nicht den Schliessungsmoment des Stromes nehmen, sondern einen andern, unendlich nahe nach ihm folgenden Zeitpunkt, wenn die genannte Vertheilung des Potentials in den Leitern schon stattgefunden hat. Danach müssten wir also für $t = 0$, $v - v' = 0$ und $v'' = 0$ haben; ausserdem müssen alle diese Grössen der Gleichung (6) genügen. Auf diese Weise erhalten wir: $V = A + B$ und $\frac{A}{R} = \frac{B}{r}$, woraus $A = V \frac{R}{R+r}$, $B = V \frac{r}{R+r}$. Tragen wir diese Grössen in die Gleichungen (8) und (9) ein und dividiren dieselben resp. durch R und r , so erhalten wir:

$$(10) \quad \frac{V-v}{R} = \frac{V}{R+r} \cdot e^{-\frac{2}{C(R+r)} \cdot t}$$

$$(11) \quad \frac{v' - v''}{r} = \frac{V}{R + r} \cdot e^{-\frac{2}{C(R+r)} \cdot t}.$$

Hiernach ist u. a. die Anfangsvertheilung des Potentials eine solche, wie wenn die Condensatoren in dem Stromkreise gar nicht vorhanden wären oder eine unendlich grosse Capacität besässen.

Durch ganz ähnliche Betrachtungen können wir die Gleichungen für den Entladungsstrom aufstellen:

$$\frac{v}{R} = \frac{V}{R + r} \cdot e^{-\frac{2}{C(R+r)} \cdot t},$$

$$\frac{v'' - v'}{r} = \frac{V}{R + r} \cdot e^{-\frac{2}{C(R+r)} \cdot t}.$$

Die Gesammtmenge der positiven Electricität, welche sich auf den Condensatoren ansammelt, wenn letztere bis zur Sättigung geladen werden, ergibt sich hiernach für einen Condensator:

$$(12) \quad \int_0^{\infty} \frac{V - v}{R} \cdot dt = \frac{V}{R} \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{C \cdot R} \cdot t} \cdot dt = VC'$$

und für zwei Condensatoren:

$$(13) \quad \int_0^{\infty} \frac{V - v}{R} \cdot dt = \int_0^{\infty} \frac{v' - v''}{r} \cdot dt = \frac{V}{R + r} \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{2}{C(R+r)} \cdot t} \cdot dt = \frac{VC}{2}.$$

Im zweiten Falle ist folglich die Potentialdifferenz zwischen den Belegen in beiden Condensatoren gleich $\frac{V}{2}$. Bei dem Eintreten des electrischen Gleichgewichts haben der Leiter R und der erste Beleg des ersten Condensators das Potential V , dagegen der Leiter r mit den anliegenden Belegen des Potential $\frac{V}{2}$. Wenn die Gesammtmenge der Electricität in beiden betrachteten Fällen gleich ist, d. h. wenn $VC' = \frac{VC}{2}$ ist, so müssen wir $C = 2C'$ haben.

Die von den Strömen entwickelte Wärme wird für den Ladungsstrom im Falle eines Condensators:

$$(14) \quad Q = \int_0^{\infty} \frac{(V-v)^2}{R} \cdot dt = \frac{V^2 C}{2}.$$

Für den Fall von zwei Condensatoren ist sie:

$$(15) \quad \text{Im Leiter } R: Q_1 = \int_0^{\infty} \frac{(V-v)^2}{R} \cdot dt = \frac{V^2 C}{4} \cdot \frac{R}{R+r}.$$

$$(16) \quad \text{Im Leiter } r: Q_2 = \int_0^{\infty} \frac{(v'-v'')^2}{r} \cdot dt = \frac{V^2 C}{4} \cdot \frac{r}{R+r}.$$

Also:

$$Q_1 + Q_2 = \frac{V^2 C}{4}.$$

Analoge Ausdrücke bekommt man auch für den Entladungsstrom. Die ganze Wärmemenge, welche der Ladungs- und Entladungsstrom geben, ist also $2(Q_1 + Q_2) = \frac{V^2 C}{2}$. Im Falle eines Condensators ist sie $2Q = V^2 C'$. Ist die Gesamtmenge der Electricität in beiden Fällen gleich, d. h. $VC' = \frac{VC}{2} = M$ so erhalten wir $2Q = 2(Q_1 + Q_2) = VM$.

Dieses Resultat stimmt mit dem bekannten Theorem, dass, wenn eine gewisse Electricitätsmenge M von einem Orte vom Potential V zu einem andern vom Potential Null übergeht, die Arbeit der electromotorischen Kräfte (die Energie der Entladung) von der Art und Weise, wie die Entladung erfolgt, unabhängig und stets gleich VM ist. Benachbarte abgeleitete oder isolirte, nicht electrisirte Körper haben hierauf bekanntlich keinen Einfluss, so z. B. alle Leiter und Belege der Condensatoren, mit Ausnahme von R und des ersten Beleges des ersten Condensators.

Wenn aber auch die Gesamtmenge der Energie dieselbe bleibt, so gilt dies durchaus nicht für die Vertheilung derselben in den Leitern. Da indess die Menge der in den Leitern auftretenden Energie der Gesamtmenge derselben VM gleich ist, so kann in den Isolatoren keine Wärme auftreten. Ist also der Electrolyt ein Dielectricum, so wird er sich bei aufeinander folgenden Ladungen und

Entladungen nicht erwärmen, dagegen muss eine Erwärmung stattfinden, wenn der Electrolyt ein Leiter ist.¹⁾

Der principielle Unterschied zwischen den beiden Anschauungen über den Electrolyt ist auch daraus ersichtlich, dass die beiden Ausdrücke (9) und (10) für den Strom in dem Leiter R nicht identificirt werden können. Die Capacität C' des Electrolyten als Condensator hängt von seinen Dimensionen und von den specifischen Eigenschaften der Flüssigkeit ab. Von denselben Grössen hängt auch r ab. Deshalb kann C' von r abhängen, nicht aber von R oder t . Setzen wir aber die zweiten Theile der beiden genannten Ausdrücke einander gleich, so können wir C' unmöglich durch r allein ohne R und t ausdrücken, welche Grösse wir auch der Capacität C zuschreiben.

Wird also durch den Versuch die Richtigkeit einer der Gleichungen (2) oder (10) dargethan, so ist damit auch der Beweis geliefert, dass die andere falsch ist.

Freilich werden die Gleichungen (2) und (10) identisch, wenn in Gleichung (10) $C = 2C'$ und $r = 0$ ist. In diesem Specialfalle hat man aber nicht mehr mit zwei Condensatoren zu thun, die durch einen Leiter verbunden sind.

Zum Schlusse müssen wir die Frage über ein Condensatorsystem erörtern, in welchem das Dielectricum bis zu einem gewissen Grade den Strom leitet.²⁾ In der Wirklichkeit zeigt sich der Electrolyt stets als ein solches infolge des Vorhandenseins des sogenannten Convectionstromes. Beginnen wir mit dem Falle eines Condensators, so müssen

1) Nach einem Versuche von W. Siemens (Pogg. Ann. CXXV. p. 137. 1865) würde in der That die Glasschicht eines Condensators bei alternirenden Ladungen und Entladungen erwärmt werden; es könnte dies indess auf einer schwachen Leitung des Glases beruhen, wie auch die Beobachtungen von Herwig (Wied. Ann. IV. p. 187. 1878) über Wärmeentwicklung in Electrolyten dafür sprechen, dass sie sich für schwache electromotorische Kräfte als Leiter, nicht als Dielectricum verhalten.

2) Die mathematische Lösung für den Fall eines Condensators findet sich bei Maxwell (Electricity et Magnetism. I. p. 375), sowie in dem Aufsatze von Herwig (Wied. Ann. II. p. 566. 1877).

wir in Gleichung (1) einführen, dass die während der Zeit t den Leiter R durchfliessende Electricitätsmenge theilweise auf dem Belege des Condensators angesammelt wird, theilweise aber durch das Dielectricum geht. Letzterer Strom ist proportional der Differenz des Potentials auf den Belegen und umgekehrt proportional seinem Widerstande w . In einem Electrolyten ist dieser letztere w nicht mit dem Widerstande r zu verwechseln, welchen er einem Strome mit genügender electromotorischer Kraft, um ihn wirklich zu zersetzen, darbieten würde. Wir haben also:

$$\int_0^t \frac{V-v}{R} \cdot dt = \int_0^t \frac{v}{w} \cdot dt + C'v, \quad \frac{V-v}{R} = \frac{v}{w} + C' \frac{dv}{dt},$$

oder:

$$-\frac{V}{C'w} + \frac{1}{C'} \left(1 + \frac{R}{w}\right) \left(\frac{V-v}{R}\right) = -\frac{d}{dt}(V-v).$$

Integriren wir und bestimmen die Integrationsconstante aus der Bedingung $v=0$ bei $t=0$, so finden wir:

$$(17) \quad \frac{V-v}{R} = \frac{V}{R+w} + \frac{V}{R} \cdot \frac{1}{1 + \frac{R}{w}} e^{-\frac{1}{C'R} \left(1 + \frac{R}{w}\right) t}$$

Für einen vollkommenen Isolator, für den $w = \infty$ ist, verwandelt sich diese Gleichung in die Gleichung (2).

Auf dieselbe Weise wird die Aufgabe von zwei Condensatoren gelöst. Es sei w die Summe der Widerstände der beiden isolirenden Schichten in beiden Condensatoren. Der Widerstand jeder einzelnen Schicht also gleich $\frac{w}{2}$. Durch ähnliche Betrachtungen wie in dem vorigen Falle erhalten wir die Gleichungen:

$$\frac{V-v}{R} = 2 \frac{v-v'}{w} + C \frac{d}{dt}(v-v'); \quad \frac{v'-v''}{r} = 2 \frac{v''}{w} + C \frac{dv''}{dt};$$

$$\frac{V-v}{R} = \frac{v'-v''}{r}.$$

Wenn wir die dritte Gleichung differenzieren und die Grössen v' , v'' , $\frac{dv'}{dt}$ und $\frac{dv''}{dt}$ eliminieren, so erhalten wir:

$$-\frac{2V}{Cw} \cdot \frac{R}{R+r} + \frac{2}{C} \left(1 + \frac{R+r}{w}\right) \frac{(V-v)}{R+r} = -\frac{d}{dt}(V-v).$$

Dieselbe Gleichung finden wir für die Grösse $v' - v''$. Integrieren wir und bestimmen die Integrationsconstanten aus denselben Bedingungen wie bei den Gleichungen (10) und (11), so finden wir:

$$(18) \quad \frac{V-v}{R} = \frac{v'-v''}{r} = \frac{V}{R+r+w} + \frac{V}{R+r} \cdot \frac{1}{1+\frac{R+r}{w}} \cdot e^{-\frac{2}{C(R+r)} \cdot \left(1+\frac{R+r}{w}\right) \cdot t}$$

Für $w = \infty$ gehen die Gleichungen in die Gleichungen (10) und (11) über. Für $C = 2C'$ und $r = 0$ erhalten wir die Gleichung (17).

Das erste Glied in den Gleichungen (17) und (18) drückt den constanten Strom („Convectionsstrom“, im Falle eines Electrolyten) durch das ganze System von Leitern einschliesslich des Dielectricums, das zweite Glied den Ladungsstrom der Condensatoren aus. Wenn w sehr gross im Vergleiche zu R und $R+r$ ist, so können wir annähernd annehmen:

$$(19) \quad \frac{V-v}{R} = \frac{V}{w} + \frac{V}{R} \cdot e^{-\frac{1}{C \cdot R} \cdot t}$$

$$(20) \quad \frac{V-v}{R} = \frac{V}{w} + \frac{V}{R+r} \cdot e^{-\frac{2}{C(R+r)} \cdot t}$$

In allen Formeln für den Fall zweier Condensatoren treten die Grössen R und r nur als Summe ein. Eine Aenderung dieser Grössen unter der Bedingung, dass $R+r$ constant bleibt, übt keinen Einfluss auf die Stromstärke und überhaupt auf die diesen Formeln entsprechenden Erscheinungen aus.

§ 3. Zu meinen Versuchen bediente ich mich eines Galvanometers von Meissner und Meyerstein. Die Multiplicatorrolle, die einen Widerstand von 46 Ohms

hatte, war bei den meisten Versuchen zur Verminderung der Ausschläge in eine Seitenleitung eingeschaltet; in der Haupt- und der Nebenleitung befanden sich ausserdem je ein Rheostat.

Das Electrodynamometer hatte anfangs eine unifilar aufgehängte Rolle, mit Quecksilbernapf für den zweiten Zuleitungsdraht. Da indess hierbei die aus der Gleichgewichtslage gebrachte bewegliche Rolle infolge der Reibung nicht mehr genau in dieselbe zurückkehrte, so kehrte ich zur Bifilaraufhängung zurück. Die Drähte der Rollen waren dünn, weshalb ich, um einen zu grossen Widerstand zu vermeiden, dieselben meist nebeneinander verband.

Für Versuche mit alternirenden Strömen diente als Inductionsapparat eine magnetisirte Stahlscheibe, welche sich innerhalb eines Multiplicators durch ein Uhrwerk sehr gleichmässig drehte. Die Geschwindigkeit konnte bis zu funfzig halben Umdrehungen in der Secunde gesteigert werden. Bei 29,87 halben Umdrehungen war die electromotorische Kraft (abgesehen von dem Zeichen) im Mittel 0,748 Daniell. Diese Zahl wurde durch die Vergleichung der Ablenkungen des Electrodynamometers bei der Benutzung des Inductionsapparats und eines Daniell'schen Elementes in einem Stromkreise von bekanntem Widerstande erhalten.

Die Flüssigkeiten wurden in Gefässe und Röhren von verschiedener Gestalt eingeschlossen. Für Flüssigkeiten, welche den Strom verhältnissmässig gut leiten, wie z. B. verdünnte Schwefelsäure, benutzte ich die Rohre, Taf. II Fig. 3. Der gut eingeschliffene Glashahn *A* hatte eine rechtwinkelige Bohrung, welche die Verbindung des Theils *B* nach Belieben mit *C* oder *D* gestattete. Als Electroden dienten zwei 65 mm lange und 18 mm breite Platinbleche, welche ohne Anwendung von Loth mit in Glasröhren eingeschmolzenen Platindrähten verbunden waren. Die letzteren waren durch die Kautschukstopfen *b* und *c* durchgezogen. Die Electroden befanden sich möglichst nahe an dem Hahne *A*. β und γ sind zwei auf dem übrigen

Röhrensysteme normal stehende Röhren, welche zur Füllung desselben dienten und nöthigenfalls die Verbindung mit einer Luftpumpe herstellten, um den etwa vorhandenen gelösten Gasen den Austritt zu gestatten. Verbindet man *B* und *C* miteinander, so geht der Strom nur durch eine kleine Schicht *BC*, während bei der andern Lage des Hahnes der Strom den ganzen Weg *BDD'C* machen muss.

Für Versuche mit destillirtem Wasser hatte ich zwei grosse Electroden von je beinahe einem Quadratdecimeter Oberfläche. Die eine von ihnen konnte mit Hülfe einer Mikrometerschraube verstellt werden, sodass die Entfernung zwischen ihnen von $\frac{1}{2}$ bis 15 mm variiren konnte.

§ 4. Nach Gl. (17) und (18) beruht die Lösung des Dilemmas, ob sich der Electrolyt für Ströme von geringer electromotorischer Kraft wie ein Leiter oder wie ein Dielectricum verhält, auf der Entscheidung, ob *r* für derartige Ströme eine von Null verschiedene Grösse hat, aber dem Werthe gleich ist, welchen wir bei Strömen, die wirklich den Electrolyten zersetzten, erhalten, oder ob *r* gleich Null ist. Dabei blieben die Capacitäten *C* oder *C'* unbestimmt. Ausserdem complicirt sich die Erscheinung durch das Vorhandensein der Grösse *w*; aber die Bestimmung derselben oder vielmehr die Bestimmung der Stromstärke $\frac{V}{R+w}$ oder $\frac{V}{R+r+w}$ mit genügender Annäherung bietet keine Schwierigkeiten. Deshalb müssen die Versuchsmethoden für Bestimmung von *r* entweder von *C* oder *C'* unabhängig sein, oder es müssen sich zwei Gleichungen bilden lassen, die die Grösse *r* und die Capacität zu bestimmen erlauben.

Die Methode der alternirenden Ströme gehört zu den ersteren. Bei Anwendung derselben werden die Condensatoren nicht bis zur Sättigung geladen, sondern im Gegentheile mit einer verhältnissmässig sehr kleinen Menge von Electricität, sodass bei ihrer enormen Capacität die Potentialdifferenz auf ihren Belegen eine mini-

male Grösse erreicht. Infolge dessen kann man im Endresultate die Capacität ohne merklichen Fehler unendlich gross setzen. Bei meinem Inductionsapparate konnte man annehmen, dass die electromotorische Kraft V als einfache Sinusfunction der Zeit ausgedrückt werden konnte. Da die Induction des Stromes auf seinen eigenen Schliessungskreis im gegenwärtigen Falle nicht vernachlässigt werden konnte, so ist also die electromotorische Kraft V ausgedrückt durch:

$$(21) \quad V = \frac{k}{T} \sin \pi \frac{t}{T} - p \frac{d}{dt} \left(\frac{V-v}{R} \right);$$

wo k und p constante Grössen sind, T die Zeit einer halben Umdrehung ist, und die Zeit t von dem Momente an gerechnet wird, wo die magnetische Axe der rotirenden Scheibe normal zu den Windungen des Multiplicators steht.

Wir betrachten zunächst den Fall von zwei Condensatoren. Der electriche Zustand im Momente t wird hier durch dieselben Differentialgleichungen ausgedrückt, wie bei einer constanten Kette.

$$\begin{aligned} \frac{V-v}{R} &= 2 \frac{v-v'}{w} + C \frac{d}{dt} (v-v'), \\ \frac{v'-v''}{r} &= 2 \frac{v''}{w} + C \frac{dv''}{dt}; \quad \frac{V-v}{R} = \frac{v-v'}{r}. \end{aligned}$$

Hier ist die Grösse V nicht mehr constant, sondern veränderlich und durch die Gleichung (21) ausgedrückt. Weil die Potentialdifferenz auf den Belegen der Condensatoren infolge der oben angegebenen Gründe nur eine höchst geringe Grösse erreicht, können wir die Glieder $2 \frac{v'-v''}{w}$ und $2 \frac{v''}{w}$ im Vergleiche mit den anderen vernachlässigen und schreiben:

$$(4b) \quad \frac{V-v}{R} = C \frac{d}{dt} (v-v''), \quad \frac{v'-v''}{r} = C \frac{dv}{dt}, \quad (5b)$$

$$(6b) \quad \frac{V-v}{R} = \frac{v'-v''}{r}.$$

Indem wir nun weiter diese Gleichungen wie die Gl. (4), (5) und (6) behandeln und dabei berücksichtigen, dass hier $\frac{dV}{dt}$ von Null verschieden ist, erhalten wir:

$$\frac{R+r}{R} \cdot \frac{d}{dt}(V-v) - \frac{dV}{dt} + \frac{2}{CR}(V-v) = 0.$$

Wenn wir die Grösse $\frac{dV}{dt}$ aus der Gleichung (21) einführen, ist:

$$\frac{R+r}{R} \cdot \frac{d}{dt}(V-v) - \frac{\pi k}{T^2} \cos \pi \frac{t}{T} + \frac{p}{R} \frac{d^2}{dt^2}(V-v) + \frac{2}{CR}(V-v) = 0.$$

Setzen wir $\frac{V-v}{R} = i$, so erhalten wir schliesslich:

$$(22) \quad p \frac{d^2 i}{dt^2} + (R+r) \frac{di}{dt} + \frac{2}{C} i - \frac{k\pi}{T^2} \cos \pi \frac{t}{T} = 0.$$

Das allgemeine Integral dieser Gleichung ist, wenn wir die Glieder, die Exponentenfunktionen von t enthalten, vernachlässigen, da letztere nur unmittelbar nach der Schliessung des Stromkreises einen merkbaren Werth haben:

$$i = \frac{V-v}{R} = \frac{k}{T} \frac{(R+r) \sin \pi \frac{t}{T} + \left(\frac{2T}{C\pi} - p \frac{\pi}{T} \right) \cos \pi \frac{t}{T}}{(R+r)^2 + \left(\frac{2T}{C\pi} - p \frac{\pi}{T} \right)^2}.$$

Diesen Ausdruck kann man durch die Verschiebung des Anfangspunktes um $\frac{T}{\pi} \cdot \arctg \left(\frac{T}{\pi} \cdot \frac{2}{C(R+r)} - \frac{p\pi}{T(R+r)} \right)$ vereinfachen:

$$(23) \quad \frac{V-v}{R} = \frac{k}{T} \cdot \frac{\sin \pi \frac{t}{T}}{\sqrt{(R+r)^2 + \left(\frac{2T}{C\pi} - p \frac{\pi}{T} \right)^2}}.$$

Für den Fall eines Condensators müssen wir $C = 2C'$ und $r = 0$ setzen. Wir erhalten dann:

$$(24) \quad \frac{V-v}{R} = \frac{k}{T} \cdot \frac{\sin \pi \frac{t}{T}}{\sqrt{R^2 + \left(\frac{T}{C'\pi} - p \frac{\pi}{T} \right)^2}}.$$

Bei der Messung der alternirenden Ströme mittelst des Electrodynamometers sind die constanten Ablenkungen

dieses Instruments proportional der Grösse $\frac{1}{T} \cdot \int_0^T i^2 \cdot dt$.

Entwickeln wir dieses Integral aus den Gleichungen (23) und (24), so finden wir:

Für einen Condensator:

$$(25) \quad \frac{1}{T} \int_0^T i^2 dt = \frac{k^2}{2T^2} \cdot \frac{1}{R^2 + \left(\frac{T}{C\pi} - p \frac{\pi}{T} \right)^2}.$$

Für zwei Condensatoren:

$$(26) \quad \frac{1}{T} \int_0^T i^2 dt = \frac{k^2}{2T^2} \cdot \frac{1}{(R+r)^2 + \left(\frac{2T}{C\pi} - p \frac{\pi}{T} \right)^2}.$$

Diese Gleichungen können auf zweierlei Art zur Lösung unserer Frage benutzt werden. Die erste Methode besteht im Folgenden. Wenn die Capacität sehr gross, dagegen T klein ist, so können wir das im Verhältniss zu dem anderen sehr kleine Glied $\frac{T}{C\pi}$ oder $\frac{2T}{C\pi}$ vernachlässigen. Der Coëfficient p kann bestimmt werden in einem Stromkreise von bekanntem Widerstande, welcher aus lauter metallischen Leitern, d. h. aus dem Inductionsapparate, dem Electrodynamometer, den Leitungs- und Rheostaten-drähten besteht, wenn wir bei zwei verschiedenen Geschwindigkeiten des Inductionsapparats, d. h. zwei verschiedenen Grössen T Versuche anstellen. Ist p bekannt, so können wir die Röhre mit dem Electrolyten in den Schliessungskreis einfügen und R verändern. Auf diese Weise erhalten wir eine Gleichung, aus welcher wir mit Hülfe von bekannten Grössen den Werth von r ausdrücken können. Durch eine solche Veränderung von T und R umgehen wir die Bestimmung der Beziehung zwischen der Ablenkung des Electrodynamometers und der Stromstärke in absolutem Maasse. In der That nehmen wir $\frac{T}{C\pi}$ oder $\frac{2T}{C\pi}$ gleich Null an; bezeichnet δ die Ablenkung des Elec-

troodynamometers in Scalentheilen und D einen constanten Coëfficienten, so wird:

$$(27) \quad \delta = D \frac{1}{(R+r)^2 T^2 + p^2 \pi^2}.$$

In dieser Formel sind beide Fälle (1 und 2 Condensatoren) enthalten. Für den ersten muss $r = 0$ sein, für den zweiten muss r eine Grösse haben, die mit der identisch ist, welche man bei einem wirklich durch den Schliessungskreis gehenden Strome erhält. Zur Bestimmung von p nimmt man den Stromkreis ohne den Electrolyten. Nennen wir δ die Ablenkung bei der Umdrehungszeit T und δ' bei T' , so erhalten wir:

$$(28) \quad \frac{\delta}{\delta'} = \frac{R^2 T'^2 + p^2 \pi^2}{R^2 T^2 + p^2 \pi^2},$$

woraus wir p finden.

Die Grösse von r erhält man aus den beiden Ablenkungen δ und δ_a des Electrodynamometers bei den beiden verschiedenen Grössen R und $R + R_a$ des metallischen Widerstandes, was uns folgende Gleichung gibt:

$$(29) \quad \frac{\delta}{\delta_a} = \frac{(R + R_a + r)^2 T^2 + p^2 \pi^2}{(R + r)^2 T^2 + p^2 \pi^2}.$$

Der in den Stromkreis eingeführte supplementäre Widerstand R_a darf nicht eine Induction auf sich selbst ausüben. Es empfehlen sich also zu diesem Zwecke zickzackförmige Leiter oder die Rollen eines Siemens'schen Rheostaten.

Auf diese Weise gelang mir nur die Bestimmung von r bei verdünnter Schwefelsäure (5% H_2SO_4 auf 95% H_2O). Für andere, schlechter leitende Flüssigkeiten wurden die Ablenkungen des Electrodynamometers bei der Einschaltung des Widerstandes R_a zu klein. Der Versuch wurde mit dem längern Schenkel der oben beschriebenen Röhre angestellt.

Für die Bestimmung von p waren folgende Zahlenverhältnisse gefunden: $R = 235$ Ohms; $T = \frac{1}{29,87}$ Sec.; $T' = \frac{1}{12,80}$ Sec.; $\delta = 89,50$ cm; $\delta' = 18,05$ cm, woraus wir

$p = 1,086$ finden. Bei dem Versuche zur Bestimmung von r machte die electromagnetische Rotationsmaschine (42,60) halbe Umdrehungen in der Secunde, folglich war $T = \frac{1}{42,60}$ Sec., ferner $R = 235$ Ohms, $R_a = 1000$ Ohms, $\delta = 11,94$ cm, $\delta_a = 3,95$ cm., woraus sich $r = 1109$ Ohms ergibt. Der Widerstand des Electrolyten wurde auch noch wiederholt gemessen, indem der Strom einer Kette von sechs Daniell'schen Elementen durch die Röhre mit der Flüssigkeit, einen Rheostaten von Elliot, und das in einer Zweigleitung aufgestellte Galvanometer geleitet wurde. Es wurden zu diesem Zwecke die Ablenkungen J_1 und J_2 des Galvanometers mit und ohne Einschaltung eines Widerstandes von 2000 Ohms beobachtet. Der Widerstand der Kette und der Leitungsdrähte war in runder Zahl 10 Ohms.

Unter der Voraussetzung, dass die Polarisation bei beiden Versuchen ihr constantes Maximum erreicht hat, ergibt sich hiernach $r = 1157$ Ohms.

Der Unterschied zwischen den beiden Grössen $r = 1109$ und $r = 1157$ liegt innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Versuchsfehler.

Der angeführte Versuch spricht jedenfalls zu Gunsten der Auffassung des Electrolyten mit den Electroden als eines Systems zweier Condensatoren, welche durch einen Leiter verbunden sind, und gegen die Auffassung desselben als Dielectricum.

Die zweite Methode der Benutzung der alternirenden Ströme gibt genauere Resultate. Sie beruht auf dem Princip, dass die in § 3 gemachte Bemerkung auf die Gl. (26) ausgedehnt werden kann. Die Aenderung von R und r , unter der Bedingung $R + r = \text{const.}$, hat keinen Einfluss auf das durch diese Gleichung ausgedrückte Integral, und folglich auf die ihm proportionale Grösse der Ablenkung des Electrodynamometers.

Die Aufstellung der Apparate war beinahe dieselbe, wie bei den soeben beschriebenen Versuchen. Die alter-

nirenden Ströme wurden erst durch den langen Schenkel der Röhre geführt, und die Ablenkung des Electrodynamometers dabei beobachtet. Der Hahn wurde nun so gedreht, dass der kurze Schenkel der Röhre in den Stromkreis eingeschlossen wurde, und in dem Rheostaten der Widerstand so lange vergrößert, bis die Ablenkung eine mit der ersten möglichst gleiche war. Der Versuch wurde mit einer Kette von sechs Daniell'schen Elementen und einem Galvanometer wiederholt. Die Ablenkung bei der Einführung des langen Schenkels der Röhre in den Stromkreis wurde beobachtet; dann wurde der kurze Schenkel und derselbe Rheostatenwiderstand wie in dem vorigen Falle in den Stromkreis gebracht und die Ablenkung von neuem beobachtet. Bei Versuchen mit destillirtem Wasser in dem oben beschriebenen Apparate mit der Mikrometerschraube wurden statt der beiden Schenkel der Röhre zwei Flüssigkeitsschichten von 1 mm, resp. 11 mm Dicke eingeschaltet.

Die folgende Tabelle zeigt die Resultate der Versuche. Unter der Rubrik *L* und *B* sind die Ablenkungen bei Einschaltung des langen und des kurzen Schenkels mit dem hinzugefügten supplementären Rheostatenwiderstände *R_a* angegeben.

I.

	Electrodynamometer		Galvanometer		<i>R_a</i>
	<i>L</i>	<i>B</i>	<i>L</i>	<i>B</i>	
5% Lösung von Schwefelsäure .	12,50	12,77	49,60	49,00	1050
Concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber	9,18	9,33	55,64	58,22	2360
Destillirtes Wasser	8,95	8,93	67,49	70,75	1205
15% Lösung von Schwefelsäure ¹⁾	25,04	24,83	54,31	52,90	632
Dieselbe ²⁾	7,42	7,49	—	—	632

1) Drehungsgeschwindigkeit des Inductionsapparates 42,7 halbe Umdrehungen in der Secunde.

2) Drehungsgeschwindigkeit 11,9 halbe Umdrehungen in der Secunde.

Die Differenzen der Werthe L und B liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Infolge der nicht ganz regelmässigen Drehung der Stahlscheibe des Inductoriums machte die bewegliche Rolle des Electrodynamometers nicht ganz regelmässige Schwingungen, wodurch die Bestimmung von Ra sehr schwer wurde. Die in der Tabelle angeführten Zahlen sind die Mittelwerthe zahlreicher Beobachtungen.

Die Identität der Zahlenreihen L und B für zwei Ströme, von denen der eine nicht durch den Schliessungskreis geht, während der andere gewiss hindurchgeht, beweist, dass auch für den ersten von ihnen der Electrolyt ein Leiter und nicht ein Dielectricum ist.

Für dieselbe Anschauung sprechen viele Bestimmungen der Widerstände der Electrolyten mit Hilfe von alternirenden Strömen, die von F. Kohlrausch und Nippolt¹⁾, Grottrian, Lenz²⁾ und anderen ausgeführt worden sind.

Nach der Anschauung F. Kohlrausch's ist die electromotorische Kraft der Polarisirung der Electroden, solange sie klein ist, proportional mit der Dicke der auf denselben gebildeten Gasschicht, resp. mit der durch den Stromkreis ge-

gangenen Electricitätsmenge, d. h. $\int_0^t \frac{V-v}{R} . dt$. Ein in dem

Stromkreise angebrachter Condensator stellt aber eine Potentialdifferenz dar, welche ebenfalls der durch den Stromkreis gegangenen und an den Belegen angehäuften Electricitätsmenge proportional ist. Es muss daher der analytische Ausdruck für einen Strom in einem Schliessungskreise, in welchem sich zwei Condensatoren befinden, mit demjenigen identisch sein, den man nach Kohlrausch für einen Stromkreis erhält, in welchem sich zwei mit Gasschichten bedeckte Electroden befinden. Und in der That kommt Kohlrausch bei seinen Versuchen zu derselben

1) Pogg. Ann. CXXXVIII. p. 148. 1869. Jubelbd. u. a.

2) Mém. de St. Petersburg (5) XXXVI. No. 3. p. 1, auch Beiblätter II. p. 710, 1878.

Differentialgleichung (22), wie ich. Nur muss $\frac{C}{2}$ statt Kohlrausch's Coëfficient β gesetzt werden. Die Zahlenwerthe, die durch die Methode der alternirenden Ströme für das specifische Leitungsvermögen von Flüssigkeiten erhalten worden sind, stimmen mit denen anderer Beobachter sehr nahe überein, welche constante Ströme und solche Methoden benutzten, wo der Einfluss der Polarisation ausgeschlossen war. Diese Uebereinstimmung dient a posteriori zur Bestätigung der Gl. (22) und allen aus ihr abgeleiteten Folgerungen und zeigt zugleich, dass die erstere Methode auf einem richtigen Principe beruht.

§ 5. Wenden wir uns jetzt zu den Versuchsmethoden, bei denen eine constante Kette (ein Daniell'sches Element) gebraucht wurde.

Die erste Methode schliesst sich direct an die eben beschriebene an; sie beruht auf der Prüfung, ob sich die Erscheinungen bei der Veränderung von R und r unter der Bedingung $R + r = \text{const.}$ ändern.

In Taf. II Fig. 4 ist D das Daniell'sche Element, M der Rheostat von Elliot, S ein metallischer Bügel von äusserst geringem Widerstande, durch dessen Einlegen und Ausheben aus den Quecksilbernäpfen m und m' man den supplementären Widerstand R_a des Rheostaten M schnell in den Stromkreis ein-, resp. ausschalten kann. G ist das Galvanometer, welches wie früher in eine Zweigleitung eingeschaltet ist. Der Widerstand der Brücke H war 5, der des Zweiges GK 200 Einheiten; die Röhre BL ist mit einer 5% Lösung von Schwefelsäure gefüllt. Der Widerstand R_a war 1050 Ohms, also gleich der Differenz der Widerstände des kurzen und langen Schenkels der Röhre.

Die Beobachtungen wurden auf zweierlei Art ausgeführt. Erstens wurden die Ablenkungen des Galvanometers (die beiden ersten Elongationen) bei der Schliessung des Stromes beobachtet: a) als der lange Schenkel der Röhre allein; und b) als der kurze Schenkel B nebst

dem Widerstande R_a in den Stromkreis eingeschaltet waren.

Die zweite Art der Beobachtung geschah auf folgende Weise. Wenn der Strom unter den eben beschriebenen Bedingungen eine Zeit lang durch den Stromkreis ging, und die immer kleiner werdende Galvanometerablenkung eine bestimmte, willkürlich gewählte Grösse angenommen hatte, wurde a) der Hahn von dem Schenkel L schnell nach B gedreht, oder b) der Bügel S schnell eingesenkt und dabei die Schwingungen des Galvanometers beobachtet.

Besteht die erwähnte Symmetrie der Formeln in Bezug auf die Grössen R und r , so müssen jedenfalls die Erscheinungen identisch sein, wenn der Schenkel L ohne den Widerstand R_a , oder der Schenkel B mit demselben in den Stromkreis eingeschaltet sind.

In den folgenden Tabellen sind die directen Ablesungen der Galvanometerscala angegeben. Die Gleichgewichtslage ohne Strom ist 50. Die Columnen 1 und 2 geben die Ablesungen bei der ersten und bei der zweiten Elongation der Magnetnadel.

Die Reihen II und III geben die Ablenkungen bei der Stromschliessung. In IV und V ist bei L der lange Schenkel der Röhre zuerst in den Stromkreis gebracht und nachher durch die Drehung des Hahnes durch den kurzen ersetzt; bei den Versuchen B wurde der Widerstand R_a eingeschaltet.

II.			III.		IV.		V.	
	1	2	1	2	1	2	1	2
L	84,3	62,8	83,3	62,4	67,8	54,2	58,8	50,9
B	84,6	63,0	83,4	62,7	68,6	54,0	59,5	50,7
L	83,6	62,6	82,9	62,2	72,1	53,7	58,9	50,8
B	84,2	63,0	82,7	62,4	71,8	53,6	59,5	50,8
L	84,3	63,0	81,4	61,2	70,8	53,9	59,6	50,7

Die Zahlenwerthe von L und B unterscheiden sich nicht mehr voneinander, als die Zahlen jeder Kategorie

untereinander. Die Erscheinungen verändern sich also nicht, solange $R + r = \text{const.}$ bleibt. Die angeführten Versuche sprechen also zu Gunsten der Hypothese von zwei Condensatoren.

Die Versuchsmethode, in welcher zugleich die beiden Grössen r und C ermittelt werden, beruht auf dem gleichzeitigen Gebrauche des Galvanometers und Electrodynamometers.

Die ersten Resultate nach dieser Methode erwiesen sich als durchaus fehlerhaft. Die erhaltenen Werthe für r waren sämmtlich grösser als der wahre Widerstand des Electrolytes, was in gleicher Weise beiden oben aufgestellten Hypothesen über das Wesen der letzteren widerspricht. Indess ist in der Formel für den Ladungsstrom des Condensatorensystems, als welches wir den Electrolyten betrachten:

$$(30) \quad i = i_k + i_0 e^{-\beta t},$$

i_k , i_0 und β als constant angenommen worden, wobei ihre Werthe je nach der angenommenen Hypothese verschieden werden, indem die Gleichung sich in die Gl. (17) resp. (18) verwandelt. Da die Abweichungen von den hieraus theoretisch berechneten Werthen über die Beobachtungsfehler hinausgehen, so ist diese Annahme zu verlassen.

Herwig in seiner mehrfach erwähnten (ersten) Abhandlung kommt seinerseits ebenfalls zu demselben Schlusse, dass der Ladungsstrom nicht durch eine Gleichung von der Form (30) mit constanten Parametern dargestellt werden könne. Mit wachsender Zeit nähert sich nämlich in Wirklichkeit die Function i viel langsamer dem Grenzwerthe i_k , als es die Formel (30) erfordert. Aus Gründen, die mir nicht ganz zureichend erscheinen, nimmt Herwig an, dass der Parameter i_k , welcher nach der von ihm angenommenen Hypothese (ein Condensator) gleich $\frac{V}{R+w}$ oder nach der Hypothese von zwei Condensatoren gleich

$\frac{V}{R+r+w}$ ist, constant bleibt, was auf die Constanz des Convectionswiderstandes w hindeutet. Er schreibt die Abweichung von der Theorie der Variation des von der Capacität abhängigen Parameters β zu und erklärt die beobachteten Thatsachen durch die Annahme, dass die Capacität der als ein Condensator betrachteten Electrolyte allmählich mit der Zeit wachse. Der Parameter i_0 kann seinem Wesen nach nicht veränderlich sein. — Die Variation der Parameter i_k und β kann, wie man es aus ihren Werthen ersieht (siehe Gl. (17) und (18)), nur der Veränderlichkeit von w oder C (resp. C') zugeschrieben werden. Es war zu untersuchen, welche der beiden Grössen w oder C durch ihre Veränderlichkeit die Abweichung der wahren Stromstärke i von der durch die Formel (30) dargestellten verursachte.

Betrachten wir wieder den Fall von zwei Condensatoren. Ist in einem Stromkreise der Widerstand $R+r$ klein im Vergleiche zu w , so ist die Stromstärke in ihm nach Gl. (20):

$$(20b) \quad i = \frac{V-v}{R} = \frac{V}{w} + \frac{V}{R+w} \cdot e^{-\frac{2}{C(R+w)} \cdot t}.$$

Wenn wir nun plötzlich die Grösse der Oberfläche der in die Flüssigkeit getauchten Electroden in einem bestimmten Verhältnisse ändern, so ändert sich hierdurch erstens die Grösse C in demselben Verhältnisse, und zweitens die Grösse w in dem umgekehrten Verhältnisse. Wir müssen diese letzte Zulassung machen, welche Hypothese wir auch über den Ursprung des Widerstandes w machen; man kann sich auch leicht durch den Versuch überzeugen, dass die Stromstärke des Convectionstromes bei sonst gleichen Bedingungen der Oberfläche der Electroden proportional ist.

Änderung der Fläche der Electroden hat einen verschiedenen Einfluss auf die Stromstärke, je nach dem Momente, in welchem sie hervorgebracht wird. Unmittelbar nach der Schliessung des Stromes, wenn t noch klein

und das zweite Glied des zweiten Theils der Gleichung (20b) eine vorherrschende oder gleiche Bedeutung mit dem ersten Gliede hat, ist der Einfluss der gleichzeitigen Aenderung von C und w , wie man es aus der Formel ersehen kann, ein sehr complicirter. Wenn im Gegentheile t so gross ist, dass das zweite Glied im Verhältnisse zum ersten verschwindend ist, so ändert sich die Stromstärke der Grösse w umgekehrt und also der Oberfläche der Electroden direct proportional.

Umgekehrt, wenn der Versuch uns eine solche Proportionalität zeigt, können wir den Schluss ziehen, dass das zweite Glied des zweiten Theils so klein geworden ist, dass es auf das Resultat von keinem Einflusse ist.

Taf. II Fig. 5 zeigt schematisch die Anordnung des Versuchs. Zwei Paar Platinplatten M_1 und M_2 sind in zwei Gefässe mit 5% Schwefelsäure eingetaucht. Der Strom von einem Daniell'schen Elemente D verzweigt sich in beide Gefässe. Eines von ihnen, M_2 , kann durch den Commutator C nach Belieben aus dem Stromkreise ausgeschaltet werden. Das Galvanometer G , mit starkem Dämpfer, ist wie früher in die Zweigleitung eingeschaltet. Der Widerstand der Brücke H ist gleich 5 Einheiten. Die Platten jeden Paares sind nicht mehr als 3 mm voneinander entfernt, sodass die dazwischenliegende Flüssigkeitsschicht einen verschwindenden Widerstand hat. Von den Aussenseiten sind sie mit einer dicken Lackschicht bedeckt. Der Gesamtwiderstand des Stromkreises übersteigt nicht 7 Ohms.¹⁾

Die freie Fläche jeder Platte betrug: für das Paar M_1 976 qmm, für das Paar M_2 2640 qmm, sodass das Verhältniss der Flächen $\frac{M_1}{M_1 + M_2}$ gleich 0,27 war.

Der Strom wurde geschlossen, und als die allmählich abnehmende Ablenkung des Galvanometers eine bestimmte Grösse θ erreicht hatte, wurden durch den Commutator

1) Der innere Widerstand meines Daniell'schen Elementes war durchschnittlich 0,83 Ohms.

C die Platten M_2 plötzlich ausgeschaltet; die Stromstärke nahm daher plötzlich ab, und das Galvanometer zeigte 30 Secunden nachher nach einigen Schwingungen eine Ablenkung $\theta_1 < \theta$. Um den Stand der Galvanometernadel unmittelbar nach dem Ausschalten von M_2 zu kennen, wurde bei der Einschaltung von nur einem Plattenpaare M_1 beobachtet, um wie viel Scalentheile sich in 30 Secunden die Ablenkung verringerte, wenn ihre absolute Grösse am Ende dieses Zeitraumes annähernd gleich θ' war, und diese Zahl zu der Grösse θ' addirt. In der folgenden Tabelle sind die Grössen θ' schon corrigirt angegeben.

VI.

t in Minuten	θ	θ'	$\frac{\theta'}{\theta}$
$1\frac{1}{2}$	30,00	8,83	0,29
5	25,00	7,07	0,28
25	18,54	6,14	0,33

Hiernach ist das Verhältniss $\frac{\theta'}{\theta}$ von der Zeit t unabhängig, und innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler constant gleich dem Verhältnisse der Plattenoberflächen anzunehmen. Hieraus schliessen wir, dass alle beobachteten Erscheinungen von dem Einflusse der Aenderung der Flächen der Electroden auf das Glied $\frac{V}{w}$ abhängen. Das Glied $\frac{V}{R+w} \cdot e^{-\frac{2}{C(R+r)} \cdot t}$ hat schon nach $1\frac{1}{2}$ Minuten eine ganz unbedeutende Grösse.

Die fehlerhaften Resultate der obenerwähnten Versuche zur Bestimmung von r lassen mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass bereits viel eher als nach $1\frac{1}{2}$ Minuten, bereits innerhalb der Zeit von 3,5 Secunden der Schwingungszeit meiner Galvanometernadel, das zweite Glied der Gl. (20b) schon verschwindend klein war. Der nach Ablauf dieser Zeit andauernde Strom ist also ein Convectionsstrom. Die allmähliche Abnahme seiner Inten-

sität muss dem stetigen Anwachsen des Widerstandes w zugeschrieben werden.

Die Function i kann graphisch als die Summe der Ordinaten der beiden Curven 1 und 2 Taf. II Fig. 6 dargestellt werden, welche dem ersten und zweiten Gliede der Gl. (20b) entsprechen. Die Curve 1 stellt den Convectionstrom, die Curve 2 den Ladungsstrom des Condensatorsystems vor. Letztere nähert sich sehr rasch der t -Axe, sodass dieser Strom praktisch als momentan betrachtet werden kann. Das Resultat weiter unten beschriebener Versuche rechtfertigt a posteriori völlig diese Annahme. Herwig¹⁾ bestimmte die Stromstärke i stets geraume Zeit nach der Schliessung des Stromes. Meiner Meinung nach hatte er also stets nur den Convectionstrom $\frac{V}{R + w}$ vor sich (der Widerstand r war bei seiner Versuchsordnung meistens verschwindend klein). Er bestimmte die Capacität, indem er die Messung einer Grösse vornahm, welche von der Capacität unabhängig war.

Unter der Voraussetzung, dass der Ladungsstrom als momentan betrachtet werden kann, und mit gewissen Annahmen über das Gesetz des allmählichen Abnehmens des Convectionstromes, der stets nur als Correction in dem Endresultate auftritt, lassen sich leicht Formeln aufstellen, welche die Wirkung des Stromes i auf das Galvanometer und das Electrodynamometer darstellen. Da in letzterem Instrumente die Ablenkungen das Quadrat der Stromstärke messen, ist es für schwache Ströme sehr unempfindlich. Aus einigen Vorversuchen konnte ich ersehen, dass der Convectionstrom keinen merklichen Einfluss auf dasselbe ausübte. Eine in diesem Falle auftretende Grösse von der Ordnung des Products der Convection und des Ladungsstromes ist gegen das Quadrat des letztern in ihrer Wirkung auf das Instrument zu vernachlässigen. Deshalb konnte man den auf das Electrodynamometer einwirkenden Strom einfach ausdrücken durch:

1) a. a. O.

$$(31) \quad i = \frac{V - v}{R} = \frac{V}{R} e^{-\frac{2}{C(R+r)} \cdot t}.$$

Der Ausschlag des Galvanometers musste als die Summe der Wirkungen des momentanen Ladungsstromes und des Convectionsstromes angesehen werden. Bei den sofort zu beschreibenden Versuchen bediente ich mich einer Galvanometerrolle ohne Dämpfer. Der dem Convectionsstrome zukommende Theil des Ausschlages war also gleich der doppelten constanten Ablenkung, die dieser Strom für sich in seiner ersten Intensität hervorgebracht hätte. Ist θ_0 die letztgenannte Ablenkung, φ die totale Grösse des ersten Ausschlages des Galvanometers, δ die entsprechende Grösse am Electrodynamometer, so ist nach den Formeln für momentane Ströme:

$$(32) \quad \varphi = 2\theta_0 + \frac{\pi}{T} \cdot G \int i dt, \quad \delta = \frac{\pi}{T'} \cdot D \int i^2 dt, \quad (33)$$

wo T und T' die Schwingungsdauern des Magnets des Galvanometers, resp. der Rolle des Electrodynamometers, G und D die sogenannten Coëfficienten dieser beiden Apparate bedeuten. Wegen der raschen Abnahme des Ladungsstromes haben in den Integralen nur diejenigen Elemente einen merklichen Werth, welche dem Zeitangfangspunkte (dem Momente der Stromschliessung) nahe liegen; wir können also für die Integrale, statt sie auf die Dauer des Impulses auszudehnen, als obere Grenze die Unendlichkeit annehmen. Entwickeln wir die Quadraturen $\int_0^\infty i dt$ und $\int_0^\infty i^2 dt$

aus der Gl. (31) und tragen dieselben in die (Gl. 32) und (33) ein, so erhalten wir:

$$(34) \quad \varphi = 2\theta_0 + \frac{\pi}{T} \cdot G \frac{VC}{2}, \quad \delta = \frac{\pi}{T'} \cdot D \frac{V^2 C}{4(R+r)}. \quad (35)$$

Die Grösse G ist das Verhältniss einer, durch einen constanten Strom im Galvanometer hervorgebrachten Ablenkung zu der Stromstärke, ausgedrückt in dem übrigens beliebig gewählten Systeme von Einheiten. Ebenso ist D das Verhältniss der Ablenkung des Electrodynamometers

zum Quadrate der Stromstärke. Lassen wir einen Strom von derselben Kette, deren electromotorische Kraft wir mit V bezeichnet haben, durch jedes der beiden Instrumente gehen, und bezeichnen durch γ und ϱ die Gesamtwiderstände der respectiven Schliessungskreise und durch Φ und A die entsprechenden Ablenkungen, so haben wir:

$$\Phi = G \frac{V}{\gamma}; \quad A = D \frac{V^2}{\varrho^2},$$

Bei Einführung der Werthe G und D aus diesen Gleichungen in die Gl. (34) und (35) haben wir schliesslich:

$$\varphi = 2\theta_0 + \frac{\pi}{T} \frac{\Phi \gamma C}{2}; \quad \delta = \frac{\pi}{T'} \cdot \frac{A \varrho^2 C}{4(R+r)}.$$

woraus:

$$(36) \quad C = \frac{2T(\varphi - 2\theta_0)}{\pi \cdot \gamma \cdot \Phi}, \quad \frac{C}{R+r} = \frac{4T' \cdot \delta}{\pi \varrho^2 A}. \quad (37)$$

Diese beiden Gleichungen gestatten die Bestimmung der beiden Grössen C und r . Sind die Zeiten in Secunden, die Widerstände in Ohms, so ist die Capacität C in Farads ausgedrückt. Die Ausschläge des Galvanometers können in beliebigen Einheiten angegeben werden, da in die Formeln nur Quotienten derselben eintreten.

Die Grösse θ_0 berechnete ich aus der jedenfalls annähernd richtigen Annahme, dass der Convectionstrom in den ersten Zeitmomenten in geometrischer Progression abnehme. Dieselbe genügt, da der Werth von $2\theta_0$ doch nur die Rolle einer an der Grösse φ angebrachten, verhältnissmässig unbedeutenden Correction hat. Die Galvanometernadel schwingt nach einem ihr ertheilten momentanen Impulse um eine stetig sich verändernde, durch die entsprechende Intensität des Convectionstromes bedingte Gleichgewichtslage. Aus den fünf ersten Elongationen können in bekannter Weise die Gleichgewichtslagen θ_2 und θ_4 , welche den Momenten der zweiten und vierten Elongation entsprechen, berechnet werden. Nach der soeben gemachten Annahme ist θ_3 die mittlere Proportionale zwischen θ_0 und θ_4 . Der Werth θ_0 lässt sich also auf diese Weise bestimmen.

Zur Anstellung der Versuche ist folgende, etwas abweichende Anordnung der Apparate getroffen worden. In das Galvanometer wurde eine Rolle ohne Dämpfer eingesetzt; der Widerstand der Rolle war 38 Einheiten. Die Röhre war nur mit einer seitlichen Oeffnung zur Füllung mit der Flüssigkeit versehen. Die Platinelectroden mit Dräthen von demselben Metalle waren in die Enden der Röhre eingeschmolzen. Ihre Länge war 60 cm, ihre Durchmesser 3 cm, ihr Widerstand, mit 5% Schwefelsäure gefüllt, war nach der Methode der alternirenden Ströme gleich 56 Ohms. Die Oberfläche jeder Electrode, beide Seiten gerechnet, war 47,8 qcm, der Widerstand des Electrodynamometers 60 Ohms, der des Daniell'schen Elementes 0,8 Ohms, der Widerstand der Leitungsdrähte unbedeutend. Bei den Versuchen mit dem Electrodynamometer bestand der Stromkreis nur aus den Rollen desselben, dem Daniell'schen Elemente und der Röhre, sodass R gleich 60,8 war. Ebenso wurde bei den Versuchen mit dem Galvanometer, welches sich, wie immer, in der Zweigleitung befand, das Electrodynamometer ausgeschaltet.

Die Versuche selbst (s. oben) bestanden aus der Beobachtung der ersten Schwingung des Electrodynamometers und den ersten fünf Schwingungen des Galvanometers. Mit jedem Instrumente wurden mehrere Beobachtungen gemacht und daraus das Mittel genommen. Die Gleichgewichtslage der Magnethadel ohne Strom entspricht dem Theilstriche 50.

VII.

Nr.	Nummer der Elongationen				
	1	2	3	4	5
1	74,6	30,8	72,9	30,9	71,9
2	74,6	30,6	72,8	30,9	71,8
3	74,8	30,4	73,1	30,6	72,0
4	74,8	30,4	73,1	30,5	72,1
	74,70	30,55	72,97	30,72	71,95

Hiernach ist $\varphi = 74,70 - 50,00 = 24,70$. Die Grösse von θ_0 , nach der eben entwickelten Methode berechnet, ist 3,016, also $2\theta_0$ 6,03.

Mit dem Electrodynamometer wurden zwei Versuche angestellt, welche die Ablenkungen von der Gleichgewichtslage 9,2 und 9,3 (Mittel $\delta = 9,25$) ergaben.

Die übrigen Zahlenwerthe, die in die Gl. (36) und (37) eintreten, sind folgende:

$\Phi = 23,76$; $\gamma = 305,8$ Ohms; $T = 3,5$ Secunden,
 $A = 26,18$; $\varrho = 260,8$ Ohms; $T' = 7,65$ Sec.; $R = 60,8$ Ohm.,
 woraus wir $C = 0,005\,728$ Farads und $r = 57,6$ Ohms finden. Die wahre Grösse von r (der Widerstand der Röhre) war gleich 56,0 Einheiten. Die Uebereinstimmung dieser beiden Grössen ist eine beinahe vollständige. Bei der Rohheit der angewandten Versuchsmethoden war eine grössere Genauigkeit nicht zu erwarten.

Die beschriebene Methode führt also zu demselben Resultate, wie die früheren, d. h. sie beweist, dass der Electrolyt für schwache electromotorische Kräfte sich wie ein Leiter verhält. Sie rechtfertigt ebenso a posteriori die oben ausgesprochene Vermuthung, dass der Ladungsstrom als ein momentaner betrachtet werden kann, und dass der nach Verschwinden des letztern andauernde, schwache, allmählich an Intensität abnehmende Strom ein Convectionsstrom ist.

Hätten wir gleich von Anfang angenommen, dass der Electrolyt ein Leiter sei, und hätten $r = 56$ Ohms als gegebene Grösse betrachtet, so hätten wir C nach zwei voneinander unabhängigen Methoden bestimmen können und zwei Zahlenwerthe gefunden, die untereinander ebenso übereinstimmend wären, wie die Zahlen 56,0 und 57,6.

Wenn wir die oben gefundene Grösse $C = 0,005\,728$ Farads durch die Fläche einer der Electroden (47,6 qcm) dividiren, so erhalten wir für die Capacität unseres Condensators für jeden Quadratcentimeter:

$$c = 0,001\,20 \text{ Farads} = 120 \text{ Mikrofarads.}$$

§ 6. Als Resultat der vorliegenden Untersuchung ergibt sich, dass jede der in die Flüssigkeit eingetauchten Electroden sich wie ein selbständiger Condensator verhält. Wenn auch die genaue Ausmessung der Capacität eines solchen Condensators nicht in meinem Plan lag, so habe ich doch einige Versuche angestellt, um diese Capacität bei etwas günstigeren Bedingungen zu bestimmen, als bei den oben beschriebenen Versuchen mit der Röhre. Ich vergrösserte nämlich C , indem ich die Fläche der Electroden vergrösserte und liess nur eine sehr dünne Flüssigkeitsschicht zwischen ihnen; infolge dessen wurde r sehr klein und man konnte diese Grösse wegfallen lassen.

Dann gestatten die Versuche mit dem Galvanometer oder mit dem Electrodynamometer allein, C zu bestimmen, und bieten so eine gegenseitige Controle. Bei meinen Versuchen hatten die Platten lange nicht den erforderlichen Grad von Politur, dass ihre Rauigkeiten gegen die Dicke der Zwischenschicht völlig zu vernachlässigen wären, deshalb können die gefundenen Zahlen nur als Annäherungswerthe, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach zu grosse, angesehen werden.

Die Versuchsmethode ist im wesentlichen die vorige, nur war das Electrodynamometer wegen der zu grossen Ablenkungen in eine Zweigleitung eingeschaltet. Die Fläche jeder Electrode war 181,85 qcm, $\varphi = 25,93$, $2\theta_0 = 6,65$, $\Phi = 22,27$, $\gamma = 67,73$, $\delta = 27,53$, $A = 18,04$, $\rho = 127$, $R = 28,0$. Daraus ergibt sich die Capacität per Quadratcentimeter: 1) aus den Versuchen mit dem Galvanometer $c = 157$ Mikrofarads, 2) aus denen mit dem Electrodynamometer $c = 142$ Mikrofarads.

Um den Einfluss der electromotorischen Kraft auf die Capacität zu finden, lud ich mein Plattenpaar durch eine Batterie, bestehend aus Zink und Cadmium, welche in die entsprechenden schwefelsauren Salze getaucht waren. Die electromotorische Kraft dieser Kette war 0,32 Daniell. Für dieselben Platten war per Quadratcentimeter die Capacität $c = 88$ Mikrofarads. Folglich bestätigen meine Ver-

suche die Behauptung, welche schon von Varley und Herwig ausgesprochen wurde, dass die Capacität nicht constant sei, sondern mit der Differenz der electrischen Spannung auf den Belegen des Condensators wachse.

Aus der Grösse der Capacität können wir die Dicke der isolirenden Schicht x des Condensators berechnen, wenn wir annehmen, dass die dielectriche Constante derselben gleich eins ist.¹⁾ Ist s die Oberfläche des Condensators, so ist die Capacität in electrostatistischer Einheiten $\frac{s}{4\pi x}$ und in Farads $C = \frac{10^{10} \cdot s}{v^2 4\pi x}$, wo v die Zahl der electrostatistischen Einheiten in einer electromagnetischen Einheit der Electricität ist.²⁾ Hieraus folgt:

$$x = \frac{10^{10} \cdot s}{4\pi \cdot c \cdot v^2}.$$

Die Grössen x , s , v , c sind in Millimetern, die Zeit in Secunden ausgedrückt, v ist rund $3 \cdot 10^{11} \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$.

Ist bei der Ladung unseres Condensators mittelst eines Daniell'schen Elementes die Capacität per Quadratcentimeter gleich 150 Mikrofarads oder $150 \cdot 10^{-6}$ Farads, so erhalten wir:

$$x = \frac{10^{10} \cdot 10^2}{4\pi \cdot 150 \cdot 10^{-6} \cdot 3^2 \cdot 10^{22}} = 59 \cdot 10^{-9} \text{ mm.}$$

Die einzig mögliche Auffassung in Betreff unseres Condensators besteht darin, dass wir als Belege von der einen Seite die metallische Oberfläche der Electrode, von der andern dagegen eine Schicht der Atome des Ions, welche im Begriffe sind, sich von den Moleculen der Electrolyten zu trennen, aber infolge ungenügender electromotorischer Kraft es nicht thun können, betrachten. Die Grösse x ist folglich die Entfernung zwischen den Theilchen der Metalle und den am nächsten an dem Metalle liegenden Atomen der dasselbe benetzenden Flüssigkeit. Diese Entfernung

1) Es wäre interessant, die Dielectricitätsconstante eines Condensators mit einem Vacuum als Zwischenschicht zu untersuchen, durch welches die Ströme des Inductoriums nicht mehr hindurchgehen.

2) Maxwell, l. c. II. p. 239—245.

scheint sich unter dem Einflusse der electrischen Anziehung zu verkleinern, was sich durch das Wachsen der Capacität c mit der electromotorischen Kraft kund gibt.

Die von uns erhaltene Grösse x ist von derselben Ordnung, indess kleiner als die durch andere Methoden gefundenen Zahlenwerthe.¹⁾ Vielleicht lässt sich dies dadurch erklären, dass wir es mit einer Flüssigkeit und nicht mit einem gasartigen Körper zu thun haben.

Wenn nach den mitgetheilten Thatsachen die „Polarisation der Electroden“ nicht einer dielectrischen Polarisation des Electrolyten zugeschrieben werden kann, so folgt daraus aber nicht, dass die letztere nicht existirte. Ist die dielectrische Constante des Electrolyten eine Grösse derselben Ordnung, wie die der wirklichen Dielectrica, so ist nicht zu erwarten, dass die beschriebenen Versuche die Existenz einer solchen dielectrischen Polarisation hätten hervortreten lassen. In meinen Apparaten waren die Electroden immer in einer ziemlich weiten Entfernung voneinander angebracht und hatten eine verhältnissmässig kleine Oberfläche. Betrachten wir die Electroden als die Belege eines Condensators, mit gewöhnlichem Dielectricum, so muss die Capacität sehr unbedeutend sein. Die Erscheinungen der Polarisation der Electroden müssen die dielectrische Polarisation vollständig verdecken. Bei der Wirkung einer electromotorischen Kraft auf den Electrolyten muss aber unabhängig von der Zersetzung (wenn eine solche stattfindet) eine Orientirung der Moleküle stattfinden. Die Wirkung der letztern nach aussen wird sich durch dieselben Erscheinungen kundgeben, wie die dielectrische Polarisation eines wirklichen Dielectricums. Deshalb müssen wir erwarten, dass der Electrolyt und das Dielectricum in gewissen Fällen dieselben Eigenschaften zeigen.

Indess ist kaum anzunehmen, dass zwischen den leitenden Körpern und den Dielectricis eine scharfe Grenze

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. Breslau Cap. X. 1871.

besteht. Alle Dielectrica leiten mehr oder weniger die Electricität; einige zeigen unbedingt ein electrolytisches Leitungsvermögen, wie es Beetz für erhitztes, aber noch nicht weiches Glas bewiesen hat. Es ist auch schwer zuzugeben, dass z. B. in der Reihe der Fettsäuren die niedrigen Homologen, wie Essigsäure, Electrolyte seien, und die höheren, wie Stearinsäure, sich als Dielectrica verhalten sollen, ohne anzunehmen, dass die Zwischenglieder, vielleicht auch alle Glieder der Reihe, einen gemischten Charakter zeigten.

Einige längst bekannte Thatsachen aus dem Gebiete der Electricität, wie z. B. der electriche Rückstand, die Vergrösserung der Capacität der Condensatoren mit der Dauer der Ladung, welche dem allmählichen Anwachsen der dielectricischen Constanten zugeschrieben worden ist, rührt vielleicht auch von der electrolytischen Leitung des Isolators her.

In der That stellen wir uns, ausser einer momentanen Ladung, bei welcher der Isolator die Rolle eines Dielectricums spielt, eine zweite langsame Ladung vor, bei welcher beide Belege mit den anliegenden Molecularschichten des Isolators die Rolle zweier selbständigen Condensatoren übernehmen, welche von einem Leiter von sehr grossem Widerstande verbunden sind, so müssen dabei dieselben Erscheinungen stattfinden, wie in einem Condensator mit wachsender Capacität. Das scheinbare Wachsen der Capacität erfolgt dann um so langsamer, je grösser der Widerstand des Dielectricums ist. Die Entladung eines solchen Condensators kann auch nicht momentan stattfinden. Bemerkenswerth ist, dass solche Erscheinungen hauptsächlich in solchen Isolatoren beobachtet werden, welche, wie Glas, Stearinsäure, Fette u. s. w. durch ihren chemischen Charakter zu den Electrolyten gehören müssen.

Es kann mit einiger Wahrscheinlichkeit behauptet werden, dass die Erscheinungen im wesentlichen dieselben bleiben werden, wenn man zweien Metallplatten, die durch eine Schicht eines Dielectricums oder eine Schicht eines

Electrolyten getrennt sind, eine Spannungsdifferenz erteilt. Wir können in beiden Fällen zwei Ladungen annehmen, eine momentane und eine langsame. Der Unterschied ist nur der, dass die letztere im Falle eines Dielectricums wegen der geringen Leitungsfähigkeit des Stoffes kaum merkbar ist, im Falle eines Electrolytes dagegen eine überwiegende Rolle spielt, indem sie eine Polarisation der Electroden erzeugt und die momentane Ladung ganz verdeckt.

Phys. Lab. d. Univ. Kasan, 1878.

IV. *Beiträge zur quantitativen Spectralanalyse; von Hans Settegast.*

Inauguraldissertation.¹⁾

Da seit dem Erscheinen von Vierordt's trefflicher Arbeit „Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur chemisch quantitativen Analyse, Tübingen 1873“ die Spectralanalyse eine immer grössere Bedeutung gewonnen hat, so unterzog ich mich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Lothar Meyer einer eingehenden Beschäftigung mit diesem Gegenstande.

Hierzu war mir von Prof. L. Meyer ein Steinheil'scher Spectralapparat, der mit den von Vierordt angegebenen Einrichtungen vollständig versehen war, zur Verfügung gestellt. Derselbe lieferte ein recht helles und klares, nur ein wenig kurzes Spectrum, zeigte aber den nicht zu beseitigenden Uebelstand, dass die Bilder des Spectrums und der Scala nicht genau in die Ebene der Abblendungsvorrichtung fielen, wodurch das genaue Einstellen der s'Gravesand'schen Schneiden der Abblendungs-

1) Mit Kürzungen und Fortlassung des bereits Bekanntnen.

Die Red.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 10.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 11.

Fig. 9.

Fig. 6.

Fig. 12.

Fig. 13.