1879. ANNALEN № 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE BAND VII.

I. *Studien über electrische Grenzschichten;* *von H. Helmholtz.*[1])

Die bisherige Theorie der Vertheilung der Electricität in leitenden Körpern hat nur die aus den Wirkungen in die Ferne bekannten Kräfte dieses Agens in Rechnung gezogen und ist dadurch zu der Folgerung gekommen, dass Electricität, wenn sie sich in einem oder mehreren Körpern in das Gleichgewicht setzt, das Innere der Körper gänzlich verlässt und nur auf der Oberfläche derselben eine unendlich dünne Schicht bildet. Dass in der That diese Schicht sehr dünn sei, und im Innern der Leiter nur verschwindend kleine Mengen von Electricität zurückbleiben, zeigen alle diejenigen Versuche, bei denen man einen electrisirten Leiter sich gegen eine ihn vollständig umschliessende und isolirte leitende Hülle entladen lässt und nach deren Entfernung seinen electrischen Zustand untersucht.

Solange wir es nur zu thun haben mit einer einfachen electrischen Grenzschicht eines Leiters, der ohne Sprung im Werthe der Potentialfunction die benachbarten Leiter oder Isolatoren berührt, entsteht durch die Annahme eines in unendlich dünner Schicht ausgebreiteten endlichen Quantums von Electricität, dessen Raumdichtigkeit also unendlich gesetzt werden muss, auch keine weitere Schwierigkeit, da das Arbeitsäquivalent eines jeden Theils einer solchen electrischen Anhäufung, welches dem halben

1) Im Auszuge veröffentlicht in den Monatsberichten der Berliner Akademie 27. Februar 1879.

Producte aus dem betreffenden Quantum und dem an Ort und Stelle geltenden Potentialwerthe gleich ist, endlich bleibt.

Anders dagegen verhält es sich in denjenigen Fällen, wo ein Sprung im Werthe der Potentialfunction an der Grenze zweier verschiedener Körper eintritt, unter welchen Fällen der bekannteste und am meisten untersuchte derjenige ist, wenn zwei Leiter unter dem Einflusse einer zwischen ihnen wirkenden galvanischen Kraft sich berühren. Um einen Unterschied im Werthe der Potentialfunction herzustellen, muss sich in diesem Falle längs der Grenzfläche eine electrische Doppelschicht ausbilden.

Wenn eine reine Zink- und Kupferplatte, die in metallischer Verbindung sind, mit ihren Oberflächen einander genähert werden, so lagern sich immer grössere Quanta positiver Electricität in der Zinkfläche, negativer in der Kupferfläche ab, je näher sie einander kommen. Wenn wir mit D den Abstand der Platten bezeichnen, mit e die Dichtigkeit der positiven Electrität auf der Zinkplatte, welche der der negativen auf der Kupferplatte gleich ist, so bleibt hierbei das Product eD constant, wie sehr sich die Platten auch einander nähern. Ich habe dieses Product das Moment der electrischen Doppelschicht genannt.[1]) Es ist dasselbe gleich dem durch 4π dividirten Unterschiede in dem Werthe der Potentialfunctionen beider Platten. Da nun dieser Unterschied des Potentials von gleicher Grösse bleibt, auch wenn die Platten in dieselbe vollständige Berührung kommen, welche an der bisher schon vorhandenen leitenden Verbindungsstelle derselben bestand, so muss das Moment der längs ihrer Grenzfläche lagernden electrischen Doppelschicht auch in diesem Falle unverändert bleiben.

Es hat schon Sir William Thomson darauf aufmerksam gemacht, dass die Bildung dieser electrischen Doppelschicht eine Arbeitsleistung repräsentire, nämlich

1) Pogg. Ann. LXXXIX. p. 211. 1853.

für die Einheit der Fläche bei electrostatischem Maasse des Potentialunterschiedes $(P - P_1)$ die Grösse

$$\tfrac{1}{2}(P - P_1)\,e = 2\pi D \,.\, e^2 = \frac{(P - P_1)^2}{8\pi D}\,.$$

Die entsprechende Arbeit kann geleistet werden entweder mechanisch durch die Anziehungskraft, welche die metallisch verbundenen und infolge dessen geladenen Platten bei ihrer Annäherung aufeinander ausüben, oder thermisch, wenn man die Platten in isolirtem Zustande einander nähert und sie dann durch einen leitenden Draht miteinander in Verbindung setzt, sodass sie sich jetzt erst electrisch laden. Die hierbei stattfindende Electricitätsbewegung würde im Schliessungsdrahte Wärme erzeugen nach den von Hrn. P. Riess für Leydener Batterien nachgewiesenen Gesetzen. Diese Arbeitsleistung würde unendlich sein, wie die obenstehenden Ausdrücke ihres Werthes erkennen lassen, wenn $D = 0$, und infolge dessen $e = \infty$ werden könnte. Sir W. Thomson machte geltend, dass diese Arbeitsleistung bei grösster Flächenverbreiterung zweier gegebener Metallstücke höchstens äquivalent der bei ihrem Zusammenschmelzen entwickelten Wärme werden könnte, wobei ihre Vereinigung jedenfalls eine innigere ist, als bei blosser Aneinanderlagerung der aus ihnen verfertigten Metallblättchen. Wenn diese Blätter schliesslich zu dünn werden, um die electrische Doppelschicht noch aufzunehmen, wird die Grenze ihrer electrischen Arbeitsleistung erreicht sein. Auf diese Weise lässt sich ein Minimum für den Werth der Grösse D angeben. Sir W. Thomson[1]) schätzt dieses auf ein Millimeter, dividirt durch 30 Millionen.

Einen Fall wirklicher molecularer Berührung zweier Leiter mit der Fähigkeit zu einem Potentialsprunge von wechselnder Grösse bieten uns metallische Electroden in einem Electrolyten, der durch die angewendete electromotorische Kraft nicht zersetzt werden kann. Auch in diesem

1) Silliman J. (2) L. p. 38—44; p. 258—261. 1870. Nature 31/3 und 19/5. 1870.

Falle müssen sich unter dem Einflusse des polarisirenden Stromes electrische Doppelschichten an den Electrodenflächen ausbilden, deren electrisches Moment dem zur Zeit vorhandenen Potentialsprunge zwischen der betreffenden Electrode und der Flüssigkeit entspricht, und die sich im depolarisirenden Strome wieder entladen können, soweit sie nicht durch Diffusionsprocesse oder durch einen Rest metallischer Leitung im Electrolyten zerstört sind.

Kohlrausch's Untersuchungen über die Capacität von Platinflächen bei der Electrolyse des Wassers ergeben den mittlern Abstand solcher Schichten gleich dem 2 475 000sten Theil eines Millimeters, wenn man die Polarisation auf beide Platten gleichmässig vertheilt annimmt; das Doppelte, falls die ganze Kraft nur an der mit Wasserstoff beladenen Platte liegt. Wenn auch hierbei Sauerstoff und Wasserstoff von der Electricität mit fortgeführt sind, beruht doch die Potentialdifferenz, als eine Wirkung, die sich auch in entfernten Theilen der Leiter äussert, nur auf der Anhäufung der mit den Atomen beider Elemente verbundenen Electricitäten.

Die Kraft, welche die Arbeit bei der Bildung der galvanischen Ladung sich berührender Metalle leistet, kann, wie ich schon in meiner Abhandlung über die Erhaltung der Kraft auseinandergesetzt habe, nur gesucht werden in einer verschiedenen Anziehung der verschiedenen Metalle zu den beiden Electricitäten. Nennen wir K_c das Quantum potentieller Energie, welches durch die Anziehungskräfte des Kupfers gegen die positive electrostatische Einheit dargestellt wird, wenn diese in einer gegen die Molecularkräfte grossen Entfernung befindlich ist, und welches Quantum also verloren geht, wenn jene electrische Einheit in das Innere des Kupfers übergeht, bezeichnen wir mit K_z dieselbe Grösse für das Zink, so wird durch den Uebergang des Quantums dE aus Kupfer von dem Potentiale P_c in Zink vom Potentiale P_z, an potentieller Energie gewonnen die Grösse

$$dE\{K_c - K_z - P_c + P_z\}.$$

Im Gleichgewichtszustande muss diese Arbeit gleich Null sein, also

$$P_c - K_c = P_z - K_z,$$

oder die beiden Metalle in leitender Berührung werden die constante Potentialdifferenz annehmen

$$P_z - P_c = K_z - K_c.$$

Nehmen wir noch ein anderes Metall, Platina, mit dem Index p, hinzu, so wird

$$P_p - P_c = K_p - K_c$$

$$P_p - P_z = K_p - K_z = (K_p - K_c) + (K_c - K_z).$$

In diesen Gleichungen ist das Gesetz der Spannungsreihe enthalten, welches also aus jener Annahme unmittelbar folgt. Dieses Gesetz gilt für Körper, welche ohne Electrolyse leiten und gleiche Temperatur haben. In solchen strebt die Electricität einem Gleichgewichtszustande zu. Dass sie einen solchen bei der Einschaltung electrolytischer Leiter nicht erreichen kann, sondern in dauernder Strömung bleibt, würde im Sinne der erwähnten Theorie darauf zurückzuführen sein, dass die letztere Classe der Leiter unter den gesetzten Bedingungen fortschreitender chemischer Umsetzung anheim fällt, und dadurch die Erreichung ruhenden Gleichgewichts verhindert wird.

Jede der erwähnten Grössen K ist die Arbeit einer Kraft, welche erst in molecularen Entfernungen in Wirksamkeit tritt. Wir werden uns deshalb denken können, dass der Werth K_z bei Ueberschreitung der Grenzfläche beider Metalle in den Werth K_c nicht sprungweise übergeht, sondern continuirlich, aber innerhalb einer Grenzschicht, deren Breite mit dem Wirkungskreise der Molecularkräfte von gleicher Grössenordnung ist. Dann würde also die Grösse

$$P - K = P_c - K_c = P_z - K_z$$

in der electrischen Grenzschicht, soweit keine anderen Kräfte gleichzeitig auf diese einwirken, constanten Werth behalten können, und die Dichtigkeit der Electricität in der kleinen Entfernung x von der Grenzfläche gegeben sein durch die Gleichung

$$- 4 \pi \varepsilon = \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = + \frac{\partial^2 K}{\partial x^2}.$$

Dies ergibt also einen endlichen Werth der electrischen Dichtigkeit und demgemäss auch einen endlichen Werth der electrischen Arbeitsgrösse. Andere moleculare Kräfte können möglicherweise auch noch Einfluss haben, die von der Bindung electrischer Aequivalente an die ponderabelen Atome, wie sie in den Electrolyten sich zeigt, herrühren. Solche sind von B. Riemann[1]) in seiner „Theorie des Rückstandes electrischer Bindungsapparate“ berücksichtigt worden.

Es liegt kein Grund vor, die Existenz der mit K bezeichneten Kräfte auf die gut leitenden Körper zu beschränken, und in der That reihen sich die Erscheinungen der Reibungselectricität, von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, den galvanischen Ladungen in ganz ungezwungener Weise an.

Wenn zwei Metalle voneinander abgehoben werden, so bleibt ihre Ladung diejenige, die im Momente der letzten Berührung an einem Punkte der Flächen bestand, weil die Electricität mit einer Geschwindigkeit, gegen welche die der mechanischen Bewegung verschwindet, sich in das Gleichgewicht setzt. Diese übrigbleibende Ladung ist deshalb auch von sehr unbeständiger Grösse, weil die Lage der Platten im Momente, wo ihre letzte Berührung aufhört, immer kleine Unterschiede zeigen wird, die sehr grossen Einfluss auf die Dichtigkeit ihrer noch bestehenden electrischen Ladung haben können. Wenn aber einer oder beide Körper isolirend sind, so kann die Entladung nur sehr unvollständig erfolgen, und die an der frühern Grenzfläche gebundenen Electricitäten werden dann getrennt und frei. Dass sie dabei sehr hohe Werthe der Potentialfunction erreichen können, zeigt eine einfache Berechnung.

1) Gesammelte Werke. p. 345. Leipzig 1876.

Nehmen wir an, dass eine Kupfer- und Zinkplatte, kreisrund vom Radius R, deren electromotorische Kraft wir gleich A setzen wollen, eine Doppelschicht vom Abstande D ausgebildet hätten und ohne Entladung getrennt werden könnten, so wäre bei der electromotorischen Kraft A und dem Abstande D

$$+ 4 \pi \varepsilon = \frac{A}{D},$$

und das Quantum der auf jeder einzelnen Scheibe angehäuften Electricität

$$\pi R^2 . \varepsilon = \frac{A R^2}{4 D}.$$

Diese Masse auf jeder der leitenden Scheiben, nachdem sie voneinander entfernt sind, im Gleichgewichte vertheilt, würde die Dichtigkeit

$$e = \tfrac{1}{2} \frac{R \varepsilon}{\sqrt{R^2 - \varrho^2}}$$

geben und das Potential

$$P = \tfrac{1}{2} \pi^2 R \varepsilon = + \tfrac{1}{8} \pi \frac{R A}{D}.$$

Setzen wir $R = 10$ cm und D gleich einem Milliontel Millimeter, so würde die Potentialdifferenz gegen eine zur Erde abgeleitete Platte des andern Metalls dadurch auf das 39 270 000-fache gesteigert.

Da nach Sir W. Thomson's Messungen[1]) eine Batterie von 5510 Daniell'schen Elementen im Stande ist, einen Funken von $\frac{1}{8}$ cm Länge zwischen sehr schwach gekrümmten Platten hervorzubringen, so würde, wenn A gleich der Kraft von einem Daniell gesetzt wird, jene Platte Funken von 891 cm Länge hervorbringen können, wenn die Proportionalität der Schlagweite mit der Potentialdifferenz bis zu solchen Entfernungen reichte.

Diese Berechnung lässt erkennen, dass bei vollkommener Isolation auch electromotorische Kräfte, die viel kleiner wären als die galvanische Spannung zwischen Kupfer und Zink, Wirkungen, wie sie in unseren Electrisirmaschinen

1) Papers on Electrostatics p. 259.

vorkommen, erzeugen könnten, und andererseits, dass es zur Erzielung starker Wirkungen dieser Art wesentlich auf möglichst vollständige Leitungsunfähigkeit mindestens eines der geriebenen Körper ankommen wird, was mit der praktischen Erfahrung vollkommen übereinstimmt.

Die Reibung unter mässigem Drucke wäre hiernach als das Mittel zu betrachten, um eine sehr innige und ausgedehnte Berührung der beiden electrisch differenten Körper unter Beseitigung aller ihrer Oberfläche anhaftenden fremdartigen Schichten zu bewirken. Allerdings ist eine Spannungsreihe für die Reibungselectricität nur sehr unvollständig nachzuweisen, und das Verhalten verschiedener Körper zueinander wechselt unter scheinbar sehr geringfügigen oder auch wohl gar nicht erkennbaren Modificationen. Dies erklärt sich zum Theil daraus, dass nur die oberflächlichste Schicht, vielleicht von einem Milliontel Millimeter Dicke über die Wirkung entscheidet. Diese kann verändert sein, ohne dass wir es erkennen; sie kann durch das Reiben entfernt werden, und eine zwischen ihr und der innern Substanz entwickelte electrische Ladung kann zum Vorschein kommen. Oder es können ältere Ladungen des Isolators ihre Rückstände zurückgelassen haben und durch eine entgegengesetzte Ladung der Oberfläche nach aussen unwirksam geworden sein. Wird diese dann durch Reibung entfernt, so kann es jene frühere Electrisirung sein, die zuerst zum Vorschein kommt. Dadurch erklären sich wohl viele der Unregelmässigkeiten, welche bei der Reibung von Körpern eintreten, die in der Spannungsreihe einander sehr nahe stehen.

Solange die geriebenen beiden Körper eng aneinander liegen, werden die entsprechenden electrischen Doppelschichten durch die Anziehung der ponderabelen Molekeln festgehalten, und ihre Potentialfunction ist von geringem Werthe, da zwei entgegengesetzte Schichten eng aneiander liegen. Wo sie sich aber voneinander trennen, wird ihr Potential schnell steigen, und da zwischen einem stark geladenen Isolator und einem Leiter auch Funken überschlagen können, welche wahrscheinlich mit dem Transport losgerissener und electrisirter ponderabeler Theilchen verbunden sind, so wird unmittelbar hinter der Trennungslinie beider Körper die Gefahr theilweiser Vereinigung der getrennten Electricitäten bestehen, wenn der eine von beiden hinreichendes Leitungsvermögen hat, um das zu Funkenentladungen nöthige schnelle Herbeiströmen der Electricität zu gestatten.

Dieser Gefahr entgeht man bei der gewöhnlichen Construction der Electrisirmaschinen dadurch, dass man an den hintern Rand des Reibzeuges ein isolirendes Gewebe befestigt, welches in einem ähnlichen electrischen Gegensatze zur Scheibe steht, wie die amalgamirte metallische Fläche. Unter diesen Umständen dauert die Bindung der electrischen Doppelschicht durch Molecularkräfte bis an den Trennungsrand des gefirnisten Seidenzeugs, und hier können zwischen den beiden Isolatoren Glas und Seide *keine erheblichen Funkenentladungen* mehr eintreten.

Der Anfang des Reibzeuges muss dagegen gut zur Erde abgeleitet sein, um positive Electricität an die neu ankommenden, gegen den Conductor entladenen Theile der Scheibe abgeben, beziehlich deren negative Electricität ableiten zu können. Die Combination eines nur am Anfange leitenden, am Ende isolirenden Systems für das Reibzeug entspricht in dieser Beziehung beiden Anforderungen.

Um die Rückentladungen jenseits der Trennungslinie der geriebenen Körper in einfachster Weise zu sehen, braucht man nur im Dunkeln eine Electrisirmaschine zu beobachten, an der man entweder die seidenen Anhängsel des Reibzeuges abgenommen hat, oder die man rückwärts dreht. Wenn man in den Spalt zwischen den Rand des Reibzeugs und der heraustretenden Scheibe hineinblickt, sieht man den dauernden Kranz von Lichtbüscheln, welche die freiwerdenden Theile der Scheibe theilweise wieder gegen das Reibzeug entladen. Wenn man dagegen in normaler Richtung dreht, und die Seidenlappen sich an die Scheibe anlegen, ist an deren freiem Rande nichts von einer Lichterscheinung zu sehen.

Ein wie grosser Theil der Electricität der Scheibe sich rückwärts entladet, wenn der Hinterrand des Reibzeugs ungedeckt ist, zeigt sich, wenn man die Electricität der Maschine in eine Maassflasche treten lässt und die Zahl der Umdrehungen notirt, welche zwischen zwei Entladungen der Flasche vergehen. Die Arme des Conductors einer Maschine mit zwei Reibzeugen hatte ich bei einem solchen Versuche in die Mitte zwischen den Rand der Seide und des folgenden Reibzeugs gebracht, sodass der Weg der geriebenen Theile der Scheibe durch die Luft bis zum Conductor beim Vorwärts- und Rückwärtsdrehen gleich gross war. Dennoch gab die Scheibe im erstern Falle, wo der Schutz durch die Seide eintrat, doppelt soviel Electricität an den Conductor ab, als im letztern Falle, obgleich im erstern der Weg der geriebenen Glasfläche um fast einen Quadranten, den sie unter der Seide zurücklegte, länger war. Daraus ergibt sich, dass wenn die Scheibe ungedeckt den leitenden Theil des Reibzeugs verlässt, etwa die Hälfte der angehäuften Electricität sich in das Reibzeug rückwärts entladet.

Die Lichterscheinung, welche man im Dunkeln an einem Barometer sieht, wenn die Kuppe des Quecksilbers im Vacuum sich abwärts bewegt, ist derselben Art.

Schleift also ein Halbleiter, z. B. Leder auf einer Glasfläche, wobei sich das Glas positiv, das Leder negativ ladet, so wird die positive Electricität des Glases an der Trennungslinie theilweise auf das Leder zurückschlagen müssen, während das halb entladene Glas, wo es den vordern Rand einer neuen Lederfläche erreicht, wieder positive Electricität dem Leder entzieht, negative an dasselbe abgeben wird. Daraus erklären sich höchst einfach die sogenannten Reibungsströme, welche Hr. Zöllner[1])

1) Pogg. Ann. CLVIII. p. 479—539, 1876. Ich erwähne die Sache hier, da sich zeigt, dass nicht alle Physiker die Ursache dieser Erscheinung gemerkt haben.

beschrieben hat. Verstärkt werden dieselben natürlich in hohem Maasse, wenn man den Enden des Reibzeugs gute metallische Leiter anlegt, wie es die Galvanometerdrähte, beziehlich die mit diesen verbundenen und die Enden der Reibzeuge umfassenden Stanniolstreifen[1]) in den Zöllner'schen Versuchen waren. Könnte man jeden Verlust des geriebenen Glases an Electricität vermeiden von dem Momente an, wo es den hintern Rand des Reibzeugs verlässt, bis zu dem, wo es sich wieder anlegt, so würden auch diese angeblichen Reibungsströme aufhören. Da aber ausser der Entladung gegen den Hinterrand des Reibzeugs bei stark electrisirten Scheiben auch noch die Luft, der in dieser schwebende Staub, mangelhafte Isolirung des Glases, Büschelentladungen gegen ziemlich entfernte Conductoren Verluste herbeiführen können, so werden sich Spuren eines electrischen Spannungsunterschiedes zwischen dem vordern und hintern Rande des Reibzeugs wohl immer auffinden lassen.

Dass auch die besten Isolatoren ein gewisses Leitungsvermögen haben, zeigen die Rückstandserscheinungen der Leydener Flaschen und Hrn. Wüllner's Versuche, wonach bei längerer Einwirkung vertheilender electrischer Kräfte schliesslich auch in allen isolirenden Körpern die dem electrischen Gleichgewichtszustande entsprechende Electricitätsvertheilung eintritt. Dadurch wird es möglich, dass auch bei Isolatoren die electrische Ladung ihrer sich berührenden Grenzschichten durch gegenseitigen Austausch entgegengesetzter Electricitäten eintritt wie bei Metallen. Da die Strecken, durch welche Electricität fortzuleiten ist, wahrscheinlich nur Milliontheile eines Millimeters betragen, und innerhalb dieser kurzen Strecke ein endliches Potentialgefälle, d. h. eine ausserordentlich grosse electromotorische Kraft wirkt, so werden erhebliche Mengen von Electricität schon in sehr kurzer Zeit übertreten können, wenn auch die Herstellung des vollen Gleichgewichts-

---

2) l. c. Taf. VI Fig. 4 mit *s* bezeichnet.

zustandes viele Stunden in Anspruch nehmen sollte, wie es z. B. bei den Rückstandserscheinungen der Leydener Flaschen der Fall ist. Dass übrigens in den gewöhnlichen Electrisirmaschinen die Zeit des Durchganges durch das Reibzeug zur vollen Ladung der Scheibe nicht genügt, zeigt sich darin, dass man bei langsamerem Drehen weniger Umdrehungen zur Ladung einer Maassflasche braucht, als bei schnellerem, gute Isolation vorausgesetzt.

Einen eigenthümlichen mittlern Fall, der sich zwischen die Electricitätserregung durch den galvanischen Gegensatz ruhender Körper und die durch gleitende Reibung fester Körper einschaltet, bilden die Erscheinungen, die beim Fliessen benetzender Flüssigkeiten längs einer festen Wand eintreten. Obgleich hierbei die äusserste Flüssigkeitsschicht in den meisten Fällen wahrscheinlich unverschiebbar fest an der benetzten Wand haftet, wofür wir im Folgenden noch neue Belege finden werden, und also eigentlich in der Nähe der Wand nur Flüssigkeit gegen Flüssigkeit sich verschiebt, so finden wir doch, dass ponderomotorische und electromotorische Kräfte auftreten, die vom Einflusse der berührenden Wand herrühren. Das letztere hat Hr. G. Quincke sowohl für die Fortführung der Flüssigkeit unter Einwirkung electrischer Ströme, wie für die electromotorischen Kräfte, die durch Bewegung der Flüssigkeit entstehen, meines Erachtens in sehr ausreichender Weise gezeigt. Eine willkommene Ergänzung seines Beweises gibt die kürzlich erschienene Arbeit von Hrn. J. Elster[1]). Dieses Gebiet von Erscheinungen zeichnet sich dadurch aus, dass namentlich von den Herren G. Wiedemann und G. Quincke eine Anzahl bestimmter quantitativ definirter Gesetze der Erscheinungen nachgewiesen worden sind. Die Art der Flüssigkeitsbewegung, die dabei vor sich geht, ist wenigstens in denjenigen Fällen, wo in hinreichend engen Röhren und bei mässiger Strömungsgeschwindigkeit die Wirkungen der

---

1) Wied. Ann. VI. p. 553. 1879.

Flüssigkeitsreibung Zeit haben, sich vollständig zu entwickeln und einen stationären Zustand herbeizuführen, wohl bekannt, theoretisch ableitbar und nach Poiseuille's Vorgange durch eine Reihe von Beobachtern mit den thatsächlichen Erscheinungen verglichen.

Ich werde im Folgenden zu zeigen versuchen, dass die durch das Experiment gefundenen Gesetze dieser Erscheinungen sich vollständig aus der an die Spitze gestellten Voraussetzung über die Natur der galvanischen Spannungsunterschiede herleiten lassen, wenigstens in denjenigen Fällen, wo die Bewegung der Flüssigkeit die den Poiseuille'schen Gesetzen zu Grunde liegenden Strömungsbedingungen einhält.

Die Voraussetzungen meiner Erklärung sind also folgende: Die Flüssigkeit steht in galvanischem Gegensatze gegen die Wand des Gefässes, und beide bilden längs ihrer Grenzfläche eine electrische Doppelschicht aus. Der in die Flüssigkeit fallende Theil dieser Schicht ist in der Regel (abgesehen von den durch Hrn. G. Quincke nachgewiesenen Ausnahmen) positiv. Derselbe hat eine ausserordentlich geringe, aber doch nicht verschwindende Dicke. Die gegen die Grenzfläche gekehrte Seite dieser Wand haftet (wenigstens in den Fällen, auf die sich die experimentell gefundenen Gesetze beziehen) unverschiebbar an der Wand; der Rest ist verschiebbar, aber der inneren Reibung der Flüssigkeit unterworfen. Wird durch die Flüssigkeit ein electrischer Strom geleitet, der ein Potentialgefälle, also auch ponderomotorische electrische Kräfte hervorbringt, die auf electrisch geladene Theile zu wirken im Stande sind, so treiben diese zunächst die positiv geladene Wandschicht der Flüssigkeit mit fort. Wegen der innern Reibung der Flüssigkeit hat dies aber die Folge, dass der ganze Querschnitt der Röhre dieselbe Bewegung annimmt, wenn kein hydraulischer Gegendruck widersteht. Ist ein solcher vorhanden, so addirt sich die durch den Druck bedingte Flüssigkeitsbewegung zu der durch die electrischen Anziehungskräfte bedingten. Treibt der Druck gerade so viel Flüssigkeit rückwärts durch jeden Querschnitt der Röhre, als die electrische Kraft vorwärts treibt, so tritt ein stationärer Stand der Flüssigkeit ein, wobei längs der Wand der Röhre der Strom im Sinne der electrischen Kraft, im Centrum im Sinne des hydrostatischen Druckes vor sich geht.

Wirkt andererseits nicht eine äussere electromotorische Kraft auf die Röhre ein, sondern ein hydrostatischer Druck, der zunächst das Wasser forttreibt, so werden mit diesem auch die inneren Theile der electrisch geladenen Grenzschichten der Flüssigkeit fortgetrieben. Solange diese sich mit gleichbleibender Geschwindigkeit parallel der Röhrenwand verschieben und daher fortdauernd gleichmässig unter dem Einflusse von deren galvanischen Kräften bleiben, wird ihr electrisches Gleichgewicht nicht gestört. Jenseits des Ausflussendes der Röhre aber werden sie entweder durch Wirbelbewegung von der Wand losgerissen, oder wenn sie an dieser bleiben, wegen verminderter Strömungsgeschwindigkeit in dickerer Schicht zusammengedrängt. Durch beide Processe wird ihre positive Ladung ganz oder theilweise dem bindenden Einflusse der negativen Schicht in der Wand entzogen und frei werden.

Am Anfange des Rohres andererseits werden neue Schichten an die Wand treten, und da letztere schon negativ geladen ist, werden sie ihre positive Electricität dem Reste der Flüssigkeit entnehmen, negative darin lassen müssen.

Die vor dem Anfange des Rohres angesammelte negative und die jenseits des Endes gesammelte positive Electricität werden sich theils durch die Flüssigkeitssäule des Rohres, theils durch jede andere Leitung, die ihnen geboten wird, wieder ausgleichen. In einer solchen Leitung wird also ein galvanischer Strom sich zeigen. Wenn keine anderweitige Leitung da ist, wird sich die electrische Potentialdifferenz zwischen den Enden des Rohres so weit steigern müssen, bis durch Leitung im Rohre so viel Electricität zurückfliesst, als durch Convection mit den Wassertheilchen vorwärts getrieben wird.

In den wesentlichen Grundzügen stimmt diese Erklärung mit derjenigen überein, welche Hr. G. Quincke[1]) gegeben hat. Derselbe hat nur die Bewegungen der reibenden Flüssigkeit damals nicht im Einzelnen soweit bestimmen können, als es mit Hülfe unserer gegenwärtigen Kenntnisse möglich ist, und deshalb quantitative Bestimmungen aus seinen theoretischen Betrachtungen nur für wenige der einfachsten Verhältnisse herleiten können.

Für eine Reihe von Fällen liegen die hinreichenden experimentellen Data vor, um auch die Grösse der galvanischen Spannung zwischen Flüssigkeit und Wand zu berechnen, die nach der eben skizzirten Theorie vorausgesetzt werden muss. Es zeigt sich, dass diese sich durchaus nicht weit von den zwischen Metallen beobachteten Werthen der galvanischen Kraft entfernt, und nur der electromotorischen Kraft eines oder weniger Daniell'scher Elemente gleich zu setzen ist.

§ 1. Flüssigkeit durch einen electrischen Strom fortgetrieben.

Wir denken uns leitende Flüssigkeit in einer isolirenden cylindrischen Röhre enthalten, an der Grenze beider eine electrische Doppelschicht, deren Dicke wir als verschwindend klein gegen die linearen Dimensionen des Röhrenquerschnitts ansehen. Die Axe der Röhre sei Axe der x, die Geschwindigkeit der Flüssigkeit dieser parallel sei u, die Geschwindigkeitscomponenten senkrecht zur Axe der Röhre seien dagegen überall gleich Null, dann muss nach den hydrostatischen Gesetzen in einer incompressibelen Flüssigkeit sein

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0,$$

d. h. u kann nur noch Function von y und z sein. Ich bemerke, dass die hier vorausgesetzte Strömungsweise in hinreichend langen engen Röhren nicht nothwendig vom

1) Pogg. Ann. CXIII. p. 582—394. 1861.

Anfange der Röhre an besteht, aber in deren entferntern Strecken unter dem Einflusse der Reibung zu Stande kommt und dann bis zum Ende der Röhre so bleibt. Es ist diese Art der Bewegung, für welche die Gesetze von Poiseuille gelten.

Bezeichnen wir weiter den hydrostatischen Druck mit p, die Reibungsconstante der Flüssigkeit mit k^2 und die electrische Kraft, die in Richtung der x auf die Volumeneinheit der Flüssigkeit wirkt, mit X, so ist die Strömungsgleichung für den stationären Strom

$$X - \frac{\partial p}{\partial x} = -k^2 \left[\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right]. \tag{1}$$

Es sei ε die electrische Dichtigkeit der äusseren Flüssigkeitsschichten, welche ebenfalls nur Function von y und z, nicht von x ist; ferner sei J die Stromintensität, σ der specifische Widerstand der Flüssigkeit, φ die electrische Potentialfunction, alle diese Grössen nach electrostatischem Maasse gemessen, und Q der Querschnitt der Röhre, so ist nach Ohm's Gesetz

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{J \,.\, \sigma}{Q}$$

und:

$$X = -\varepsilon \,.\, \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \varepsilon \,.\, \frac{J \,.\, \sigma}{Q}. \tag{1a}$$

Die Gleichungen (1) und (1a) vereinigen sich zu:

$$-\frac{\varepsilon \,.\, J \,.\, \sigma}{Q} + \frac{\partial p}{\partial x} = k^2 \left[\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right]. \tag{1b}$$

Da u und ε von x unabhängig sein sollen, wird dasselbe hiernach auch für $\frac{\partial p}{\partial x}$ gelten. Dies wird also constant gesetzt werden können:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{P}{L},$$

wo P den Druckunterschied an den Enden der Röhre, und L deren Länge bezeichnet.

Die Grenzbedingung für die bewegte Flüssigkeit an der Gefässwand, wenn diese im Stande, ist längs dieser

Wand zu gleiten, wäre, wenn l die Gleitungsconstante der reibenden Flüssigkeit bezeichnet und N die nach innen gerichtete Normale:

(1 c)
$$\bar{u} = l \frac{\partial u}{\partial N}.$$

Um die Gleichungen (1 b) und (1 c) zu erfüllen, können wir die Function u in zwei Theile zerlegen:

(2)
$$u = u_0 + u_1,$$

sodass:

(2 a)
$$\frac{P}{L} = k^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_0}{\partial z^2}\right),$$

(2 b)
$$-\frac{\varepsilon \cdot \sigma J}{Q} = k^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial z^2}\right),$$

(2 b)
$$\bar{u}_0 = l \cdot \frac{\partial u_0}{\partial N},$$

(2 c)
$$\bar{u}_1 = l \cdot \frac{\partial u_1}{\partial N}.$$

Diese Annahme erfüllt die durch die Differentialgleichungen vorgeschriebenen Bedingungen. Die Bewegung u_0 ist die, welche in reibender Flüssigkeit unter dem Einflusse eines hydrostatischen Druckes eintritt, u_1 dagegen ist die, welche die electrische Kraft ohne hydrostatischen Druck hervorbringen würde; beide superponiren sich einfach.

Vergleichen wir mit der Gleichung (2 b) die aus den Gesetzen der electrischen Potentialfunctionen mit Berücksichtigung von $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = 0$ fliessende Gleichung:

$$-4\pi\varepsilon = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2},$$

so ergibt sich daraus:

$$0 = \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\left[\varphi - \frac{4\pi k^2 Q}{J\sigma} u_1\right],$$

woraus folgt, da φ bei constantem J linear von x abhängig ist, u_1 aber gar nicht, dass:

$$\varphi - \frac{4\pi k^2 Q}{J\sigma} u_1 = C - \frac{xQ}{J\sigma} + by + cz,$$

wo C, b, c Integrationsconstanten sind.

Die Gleichung (2c) ergibt hiernach an der Grenzfläche:

$$\varphi_a - l \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N} = C - \frac{x Q}{J \sigma} + (\overline{b y} + \overline{c z}) - l \cdot \left(b \frac{\partial y}{\partial N} + c \frac{\partial z}{\partial N}\right).$$

Da φ die Potentialfunction der rings um das Rohr gleichmässig verbreiteten Doppelschicht ist, so wird sie, falls nur die Dicke dieser Schicht überall gegen den Krümmungshalbmesser der Fläche verschwindet, an allen Theilen des Umfanges den gleichen Werth haben müssen, und die von y und z abhängigen. Glieder der letzten Gleichung müssen verschwinden, d. h. $b = c = 0$. In der Mitte des Rohres, wo $\varepsilon = 0$, können wir dann setzen:

$$\varphi_i = - \frac{x Q}{J \sigma}$$

und erhalten also:

$$\varphi_a - \varphi_i - l \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N} = C.$$

Demnach wird der Werth der Strömung sein:

$$\frac{4 \pi k^2 Q}{J \sigma} u_1 = \varphi - \varphi_a + l \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N}. \tag{3}$$

Wenn keine Differenz des hydrostatischen Druckes an den beiden Enden der Röhre stattfindet, so wird die andere Stromcomponente $u_0 = 0$ sein, und u_1 ist die einzige vorkommende. Die gesammte durch jeden Querschnitt der Röhre fliessende Flüssigkeitsmenge U_1 hängt also dann auch nur von dieser ab. Unter der gemachten Voraussetzung, wonach die Dicke der electrischen Schicht, innerhalb deren kleinere Werthe von u_1 vorkommen, gegen die Dimensionen des Querschnittes Q der Röhre verschwindet, können wir den Werth von u_1, der in der Mitte der Röhre constant ist, im ganzen Querschnitte derselben als constant betrachten und erhalten also:

$$U_1 = \frac{\sigma \cdot J}{4 \pi k^2} \left[\varphi_i - \varphi_a + l \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N}\right]. \tag{3a}$$

welcher Werth von den Dimensionen der Röhre unabhängig ist.

Bezeichnen wir ferner mit A die electromotorische Kraft, die den Strom J in der Länge L des Rohres unterhält, so ist:

$$\frac{J \, . \, \sigma \, . \, L}{Q} = A,$$

also können wir den Werth der Ausflussmenge auch in die Form bringen:

$$U_1 = \frac{QA}{4\pi L k^2}\left[\varphi_i - \varphi_a + l \, . \, \frac{\partial \varphi}{\partial N}\right], \tag{3b}$$

welcher Werth von dem Leitungswiderstande der Flüssigkeit unabhängig ist.

Poröse Thonplatten können wir als Wände betrachten, die von einem Systeme feiner Poren durchzogen sind. Versuche über das Gewicht Wasser, welches eine gewöhnliche für galvanische Batterien bestimmte Zelle einsaugt, und über das specifische Gewicht der nassen Zelle, zeigten, dass der feste Thon etwa doppelt soviel Raum einnimmt, als die Porencanäle, die er übrig lässt. Wenn man dann annimmt, dass Porencanäle von kreisförmigem Querschnitte gleichmässig nach allen Richtungen durch den Thon verlaufen, so ergibt die Durchgängigkeit für Druckdiffusion, wie sie aus einer Anzahl von Versuchen der Herren G. Wiedemann und Quincke für die gebrauchten Thonwände erhellt, dass der mittlere Durchmesser dieser Canäle auf $\frac{1}{13}$ bis $\frac{1}{40}$ mm zu berechnen wäre, sodass derselbe immerhin noch sehr gross wäre verglichen mit der muthmasslichen Dicke der electrischen Grenzschichten. Die hierauf bezügliche Voraussetzung unserer Rechnung ist also bei den Versuchen mit Thonplatten als erfüllt anzusehen. Da es nur auf den letztern Punkt ankommt, unterlasse ich es hier einzelne Berechnungen auszuführen. Auch liegen mir noch keine Fälle vor, wo alle zur Rechnung nöthigen Data an ein und derselben regelmässig gestalteten Thonplatte gewonnen worden wären.

Die Anzahl der Röhren wächst proportional der Oberfläche, ihre Länge proportional der Dicke des gebrauchten Plattenstücks. Bei gleichbleibender Beschaffenheit der

Thonplatten und der Flüssigkeit muss also nach Gleichung (3b) die Menge der ohne hydrostatischen Druck durchfliessenden Flüssigkeit proportional dem Potentialunterschiede an beiden Seiten der Platte, ihrer Oberfläche und umgekehrt proportional der Dicke derselben sein, wie es Hr. G. Wiedemann[1]) gefunden hat. Die wässerigen Flüssigkeiten fliessen in den Thonplatten in der Richtung der positiven Electricität, müssen also selbst gegen die Thonwand positive Spannung angenommen haben. Bei gleichbleibender Intensität des Stromes dagegen hat, wie Gleichung (3a) erkennen lässt, die Dicke L der Platte keinen Einfluss, und auch ihre Oberfläche nicht, da in jeder einzelnen Röhre die Intensität umgekehrt proportional der Anzahl N der Röhren sich verändert, und also das Product NJ constant bleibt, was ebenfalls in Uebereinstimmung mit Hrn. G. Wiedemann's Versuchen ist. Derselbe hat in § 5 seiner zweiten Abhandlung über die Bewegung der Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen galvanischen Säule[2]) eine Reihe von Messungen gegeben, aus denen sich die Potentialdifferenz $(\varphi_i - \varphi_a)$ berechnen lässt, unter der Voraussetzung, dass keine Gleitung stattfand. Wir werden übrigens nachher bei der Discussion der Versuche von Hrn. Quincke sehen, dass bestimmte Thatsachen gegen das Vorkommen der Gleitung in ähnlichen Fällen sprechen.

In den genannten Versuchen ist die Menge des durch den Strom abgeschiedenen Kupfers voltametrisch bestimmt worden. Nun zersetzt nach R. Bunsen Weber's electromagnetische Stromeinheit in der Secunde 0,009 2705 mgr Wasser. Oder da das Aequivalent des Kupfers Cu zu dem des Wassers H_2O sich wie 63,3 : 18 verhält, und da nach Kohlrausch jun. ein Daniell eine electromotorische Kraft D gleich 11,71. Weber-Siemens hat, so gibt ein Daniell im Kreise, dessen Widerstand gleich einer Siemens'schen

1) Pogg. Ann. LXXXVII. p. 321—351. 1852.
2) Pogg. Ann. XCIX. p. 199. 1856.

Einheit S ist, 0,38176 mg Kupfer in der Secunde, welche Grösse wir mit γ bezeichnen wollen. Ist also die Kupfermenge g mg durch einen Strom, der t Secunden dauerte, abgeschieden, so ist:

$$Jt = \frac{g \, . \, D}{\gamma \, . \, S},$$

wo D die electromorische Kraft eines Daniell'schen Elements bezeichnet.

Also nach Gleichung (3a):

$$\frac{\gamma \, Ut \, . \, S}{g \, D} = \frac{\sigma}{4 \pi k^2} (\varphi_i - \varphi_a).$$

Hr. G. Wiedemann hat σ angegeben in Einheiten, die dem Widerstande des Platin entsprechen, d. h. gleich dem Widerstande von einem Platinwürfel von 1 mm Seite sind. Der Widerstand eines solchen Cubus voll Quecksilber ist 0,001 Siemens; das Leitungsvermögen des Platin verhält sich nach Matthiessen zu dem des Quecksilbers wie 10,53 : 1,63 = 6,46 : 1. Also ist der Widerstand des Platinwürfels gleich $\frac{1}{m} \, . \, S$, wenn wir $m = \frac{6460}{\mathrm{mm}}$ setzen. An Stelle der Grösse b ist dann, wenn b' die Wiedemann'sche Zahl bedeuten soll, zu setzen:

$$b = b' \, . \, \frac{S}{m}.$$

Die Grösse k_0^2 für Wasser von 15^0 ist nach Poiseuille gleich $1{,}555 \, \frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{mm\text{-}sec}}$.[1]) Hr. Wiedemann hat das Verhältniss der Ausflusszeit τ der Lösung zu der eines gleichen Volumens Wasser angegeben. Dann ist $k^2 = k_0^2 \, . \, \tau$. Also unsere Gleichung wird nach diesen Substitutionen:

$$\frac{\varphi_i - \varphi_a}{D} = \frac{4 \pi \, k_0^2 \, . \, \gamma \, . \, m}{D^2} \, . \, \frac{Ut}{g} \, . \, \frac{\tau}{\sigma'}.$$

Die linke Seite der Gleichung gibt den Werth der gesuchten Potentialdifferez, ausgedrückt in Theilen der in

1) Dieselbe würde nach der Bezeichnungsweise meiner mit Hrn. v. Piotrowski ausgeführten Arbeit in den Wien. Sitzungsber. XL. 1860 mit $k^2 h$ zu bezeichnen sein, wo h die Dichtigkeit der Flüssigkeit bezeichnet.

einem Daniell'schen Elemente auftretenden. Rechts ist die Grösse D^2 nach electrostatischem Maasse zu messen, wo ihr Werth ist:

$$D = 0{,}374 \frac{\sqrt{\text{mm}\cdot\text{mg}}}{\text{sec}}.$$

Die Grösse Ut ist bei uns ein Volumen, was in Cubikmillimetern zu geben ist.

Die von Hrn. G. Wiedemann angegebenen Data machen es möglich, die Werthe des electrischen Moments, soweit es in die Flüssigkeit fällt, für folgende vier Flüssigkeiten zu berechnen.

In 1000 ccm Lösung sind enthalten		Volumen der übergeführten Flüssigkeit	Menge des abgeschiedenen Kations in	Verhältniss der Ausflusszeit zu der eines gleichen Volumens Wasser	Widerstand der Lösung σ', der des Platin gleich 0,001 gesetzt	$\varphi_i - \varphi_a$ in Daniells
von	mg	cmm	mg			
			Schwefelsäure.			
			Cu			
SO_3	76,56	2800	3770	1,166	179,0	1,667
	47,36	1510	1174	1,095	289,3	1,677
			Kupfervitriol.			
			Cu			
$CuSO_4$	149,38	13090	1181	1,417	2247	2,408
$+ 5 H_2O$	97,544	12210	904	1,238	3076	1,873
	89,125	15930	923	1,213	3258	2,214
			Kupfernitrat.			
			Cu			
$Cu(NO_3)_2$	82,258	3010	1453	1,138	1434	0,5665
	71,852	4360	1903	1,118	1559	0,5661
	64,037	6100	1977	1,103	1695	0,6917
	42,010	2540	550	1,061	2409	0,7009
			Silbernitrat.			
			Ag			
$AgNO_3$	79,74	5730	2239	1,014	1876	1,626
	79,46	7600	2765	1,014	1878	1,744
	29,867	12955	1342	1,003	4656	2,533

Die ersten drei Zahlencolumnen sind aus Hrn. Wiedemann's Versuchen in Pogg. Ann. XCIX. p. 199 bis 205 entnommen, die vierte aus den Angaben ebenda p. 222 bis 224, die fünfte aus denen ebenda p. 227 bis 228, die letzten beiden durch Interpolation gewonnen, welche in Bezug auf die Widerstände leichter auszuführen ist an deren reciproken Werthen, d. h. den Leitungsvermögen, die dem Salzgehalte nahezu proportional sind. Die letzte Columne gibt die von mir berechneten Werthe der Potentialdifferenz zwischen Innerm und Grenze der Flüssigkeit für die Poren von Thonscheidewänden. Sie liegen bei jedem einzelnen Electrolyten einander sehr nahe, haben Werthe, die die electromotorische Kraft von $2^1/_2$ Daniell nicht übertreffen, und steigen im allgemeinen für verdünntere Lösungen. Nur beim Kupfervitriole scheint ein Steigen auch für concentrirtere Lösungen einzutreten.

§ 2. Drucksteigerung durch electrische Diffusion.

Den zweiten Theil der Stromgeschwindigkeit, welchen wir oben mit u_0 bezeichnet haben, und der durch den hydrostatischen Druck unterhalten wird, wollen wir zunächst unter der Voraussetzung eines kreisförmigen Querschnitts der Röhre bestimmen.

Die Gleichungen:

$$(2) \qquad \frac{P}{L} = k^2 \left(\frac{\partial u_0}{\partial y^2} + \frac{\partial u_0}{\partial z^2} \right), \qquad u_0 = l \cdot \frac{\partial u_0}{\partial N} \qquad (3)$$

ergeben unter diesen Umständen den leicht zu verificirenden Werth:

$$(4) \qquad u_0 = \frac{P}{4k^2 L}(r^2 - R^2) - \frac{lPR}{2Lk^2},$$

wo R den Radius der Röhre bezeichnet, und:

$$r^2 = y^2 + z^2.$$

Das durch jeden Querschnitt fliessende Flüssigkeitsvolumen U_0 ist demnach:

$$(4\,\mathrm{a}) \qquad U_0 = 2\pi \int_0^R u_0 \, . \, r\,dr = -\frac{\pi P R^4}{8k^2 L} - \frac{\pi P R^3 l}{2k^2 L}.$$

Ist durch Einfluss des Stromes der Druck so gesteigert, dass der Wasserstand constant ist, so muss sein:

$$U_0 + U_1 = 0$$

oder:

$$(4\text{b})\quad 0 = -\frac{\pi P}{8Lk^2}\left\{R^4 + 4R^3 l\right\} + \frac{R^2 A}{4k^2 L}\left\{\varphi_i - \varphi_a + l\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right\}.$$

Wenn $l = 0$, folgt daraus:

$$(4\text{c})\qquad \frac{\pi}{2} PR^2 = A(\varphi_i - \varphi_a).$$

Dass der Flüssigkeitsdruck P, bis zu welchem die Flüssigkeit durch den electrischen Strom hinaufgetrieben werden kann, bei gleichbleibendem Röhrensysteme, und wie wir hinzufügen müssen, bei gleichbleibender Spannung zwischen Flüssigkeit und Wand, der electromotorischen Kraft proportional ist, die zwischen beiden Seiten der Scheidewand wirkt, hat Hr. G. Wiedemann schon in seiner ersten Arbeit für Thonscheidewände erwiesen. Hr. Quincke[1]) hat dasselbe in capillaren Glasröhren für destillirtes Wasser gezeigt, durch welches er den Strom von 40 bis 81 Grove'schen Elementen leitete. Seine Versuche mit cylindrischen Röhren von verschiedenem Durchmesser haben ihn zu dem Ergebnisse geführt, dass die Steighöhe sei:

$$(4\text{d})\qquad \frac{\Delta h \,.\, \sin\varphi}{22{,}9} = \frac{P}{\varepsilon g} = \frac{nb}{R^2},$$

worin b für destillirtes Wasser gleich 0,000 061 mm ist, n die Anzahl der Grove'schen Elemente bezeichnet und R den Radius der Röhre in Millimetern. Δh ist die Verschiebung der Wassersäule in Scalentheilen, von denen 22,9 auf ein Millimeter gehen, und φ der Neigungswinkel der Röhre gegen die Horizontale. P ist die bisher von uns gebrauchte Bezeichnung für den hydrostatischen Druck

1) Pogg. Ann. CXIII. p. 541 ff. 1861. Auf p. 543 Zeile 7 ist ein Druckfehler, der in verschiedene Lehr- und Handbücher übergegangen ist. Es muss nämlich heissen, dass „die Steighöhe nahe umgekehrt proportional dem Quadrate des Röhrenradius ist", wie Hrn. Quincke's experimentelle Beweisführung und mathematische Formel deutlich zeigen.

in absolutem Maasse, ε die Dichtigkeit der Flüssigkeit, g die Intensität der Schwere. Dieses Resultat stimmt mit unserer, unter der Voraussetzung $l = 0$ entwickelten Gleichung (4c), wobei sich ergibt:

$$\varphi_i - \varphi_a = \frac{\pi \varepsilon g b}{2 G},$$

wo G die Grösse der electromotorischen Kraft eines Grove'schen Elements in absolutem electrostatischem Maasse bedeutet. Setzen wir die electromotorische Kraft von einem Daniellschen Elemente gleich 0,374 $\frac{1}{\text{Sec.}}\sqrt{\text{mm.mg}}$ und die eines Grove'schen gleich 0,6387 derselben Einheit, so ergibt sich für destillirtes Wasser an Glas:

$$\varphi_i - \varphi_a = 3{,}9346 \text{ Daniell.}$$

Der Werth ist höher als die für Salzlösungen an Thonscheidewänden gefundenen Werthe. Aber auch jene Werthe wiesen schon auf einen höhern Werth des reinen Wassers hin.

Dagegen würden die Versuche ein anderes Resultat haben ergeben müssen, wenn die Gleitungsconstante l von Null verschieden gewesen wäre. Unter übrigens gleichen Bedingungen hätte dann der hervorgebrachte Druck P der Grösse $(R^2 + 4l.R)$ umgekehrt proportional sein müssen. Uebrigens würde unter diesen Umständen auch nicht die Potentialdifferenz $\varphi_i - \varphi_a$, sondern das sehr viel grössere Quantum $\frac{\partial \varphi}{\partial N}$, welches der Dichtigkeit der Belegung proportional ist, den Erfolg bestimmt haben.

Hr. Quincke hat auch Versuche mit Röhren angestellt, deren Querschnitt durch eingelegte cylindrische Glasfäden ringförmig gemacht war. Der mittlere Durchmesser dieser Fäden war theils aus dem Gewichte und der Länge derselben berechnet, theils direct mit einem Schraubenmikrometer unter dem Mikroskope gemessen. „Die nach beiden Methoden gefundenen Werthe der Durchmesser stimmten genügend überein." (l. c. p. 529). Da die Röhren dabei horizontal lagen, so ist anzunehmen, dass der Glasfaden im tiefsten Theile der Röhre der Wand angelegen hat. Die Berechnung der unter einem bestimmten Drucke hindurchströmenden Wassermenge kann nach dem von G. Kirchhoff für die Bestimmung der Vertheilung der Electricität auf zwei benachbarten Kugeln angewendeten Verfahren [1]), nämlich mit Hülfe der an den beiden Kugeln oder Kreisen hin und her geworfenen electrischen Spiegelbilder durchgeführt werden.

Wenn r der Halbmesser der Röhre ist, deren Axe mit der z-Axe zusammenfällt, und ϱ der Halbmesser des cylindrischen Stabes, der der Wand der Röhre anliegt, also $r-\varrho$ der Abstand zwischen der Axe der Röhre und der Axe des Stabes, so ist die Aufgabe eine Lösung der Differentialgleichung:

(5) $$4B = \frac{P}{Lk^2} = \frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2}$$

zu finden, für welche an der Oberfläche der Röhre:

(5a) $$x^2 + y^2 = r^2,$$

wie an der Oberfläche des Stabes:

(5b) $$(x - r + \varrho)^2 + y^2 = \varrho^2$$

der Werth eintritt:

$$u = 0.$$

Eine solche Lösung ist:

(6) $$u = B(x^2 + y^2 - r^2) + 2Br\varrho \,.\, V.$$

Die Grösse V bedeutet hierin den reellen Theil einer transscendenten Function, welche letztere man auf die von Gauss in seiner Abhandlung über die hypergeometrischen Reihen behandelte Function:

(6a) $$\Psi_\sigma = \underset{k=\infty}{Limes}: \left\{ \sigma \log k - \frac{1}{\sigma+1} - \frac{1}{\sigma+2} \cdots - \frac{1}{\sigma+k} \right\}$$

zurückführen kann. Es ist nämlich V gleich dem reellen Theile der Differenz:

(6a) $$-\Psi_{\sigma_1} + \Psi_{\sigma_2}, \qquad \text{wo:}$$

$$\sigma_1 = \frac{\varrho(x+yi)}{(x+yi-r)(r-\varrho)}, \qquad \sigma_2 = -\frac{r\varrho}{(x+yi-r)(r-\varrho)}.$$

1) Crelle's Journal für r. u. a. Mathematik LIX. p. 89—110.

Bei der Bildung des Integrals:

$$U_0 = \int u_0 \, dx \, dy,$$

welches über den Zwischenraum beider Kreise zu erstrecken ist und die gesammte Strömungsmenge gibt, kann man die Quadraturen über die Transscendente V vermeiden, wenn man schreibt:

$$\int V . dx . dy = \frac{1}{4B} \int V . \left(\frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2} \right) dx \, dy$$

und die im Green'schen Satze für die Potentialfunctionen gebrauchten partiellen Integrationen ausführt, um das Integral über die Fläche in Integrale über die Umfangslinien zu verwandeln. Diese sind in diesem Falle leicht zu finden, wenn man ausserhalb des grossen Kreises:

$$u_0 = 0$$

setzt und im Innern des kleinen:

$$u_0 = -2B(r-\varrho)(x-r).$$

Es wird dann der Werth von u_0 überall continuirlich, an den beiden Kreisen der Sprung seines Differentialquotienten gleich einer Constanten, und auszuschliessen sind von der Fläche des innern Kreises schliesslich durch unendlich kleine umschliessende Kreise diejenigen Stellen, in denen die Grösse σ_1 gleich einer negativen ganzen Zahl wird, weil dort die entsprechende Function Ψ unendlich wird. Das Resultat ist:

(7) $$U_0 = -\frac{\pi}{2} B (r^4 - \varrho^4) + 2\pi B r^2 \varrho^2 \Psi',$$

wo die Function:

$$\Psi' = \frac{\partial \Psi}{\partial \sigma}$$

für den Werth genommen ist:

$$\sigma = \frac{\varrho}{r-\varrho}.$$

Also:

(7a) $$\Psi' = \sum_{n=0}^{n=\infty} \left\{ \frac{1}{\left(\frac{\varrho}{r-\varrho} + n + 1 \right)^2} \right\}.$$

Wenn man diese Summe berechnet hat bis zu einem Gliede, dessen Nenner grösser als 4,5 ist, kann man bei Rechnung mit fünfstelligen Logarithmen den Rest der Reihe durch die für grosse, positive Werthe von σ gültige Formel finden:

$$\Psi'_\sigma = \frac{1}{\sigma + \frac{1}{2}} - \frac{1}{12}\frac{1}{(\sigma + \frac{1}{2})^3} + \frac{7}{240}\frac{1}{(\sigma + \frac{1}{2})^5} \text{ etc.,} \tag{7 b}$$

die aus der von Gauss für Ψ_σ gegebenen Formel (Gleichung (66) der Abhandlung über die hypergeometrische Reihe) herzuleiten ist.

Für sehr kleine Werthe von $r - \varrho$ geht die Gleichung über in:

$$U_0 = -\frac{5\pi}{6} B (r - \varrho)^3 (r + \varrho). \tag{7 c}$$

Der Werth von U_1 wird nach Gl. (3b) in diesem Falle:

$$U_1 = \frac{A(r^2 - \varrho^2)}{4Lk^2},$$

und die Gleichung $U_0 + U_1 = 0$ ergibt also für sehr kleine Werthe von $r - \varrho$:

$$-\frac{5\pi}{6} B (r - \varrho)^2 = \frac{A}{4Lk^2} \tag{7 d}$$

oder:

$$P = \frac{6A}{5\pi(r - \varrho)^2}.$$

Im Falle der Glasstab central läge, wäre zu setzen:

$$u_0 = B(x^2 + y^2 - r^2) - B\frac{r^2 - \varrho^2}{\log r - \log \varrho} \cdot \log\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r}\right), \tag{8}$$

und es ergibt sich:

$$U_0 = -\frac{\pi}{2} B (r^4 - \varrho^4) + \frac{\pi}{2} B \frac{(r^2 - \varrho^2)^2}{\log r - \log \varrho}. \tag{8 a}$$

Für sehr kleine Werthe von $\frac{r - \varrho}{r}$ wird dies:

$$U_0 = -\frac{2\pi B}{6} (r - \varrho)^3 (r + \varrho). \tag{8 b}$$

Dies ist also nur 0,4 von dem Werthe, den U_0 erhält, wenn der Glasfaden an der Seite der Röhre liegt. Dem entsprechend wird bei electrischer Fortführung der Flüssigkeit die Druckhöhe bei centraler Lage des Stäbchens 2,5 mal höher als bei wandständiger Lage.

Da nun kleine Biegungen des Fadens bewirken können, dass er theilweise central, theilweise wandständig liegt, ferner die kleine Differenz $r - \varrho$ bei sehr kleinen Unregelmässigkeiten in den Durchmessern der Röhre und des Fadens merklich variiren konnte, so dürfen wir uns nicht wundern, wenn die Rechnung mit Hrn. Quincke's Messungen nicht gerade genau zusammenstimmt. Ich habe die Werthe der Neigung $\varDelta h_1$ bei eingelegtem Glasfaden aus denen bei leerer Röhre $\varDelta h_0$, welche Hr. Quincke in Theilen der gebrauchten Scala angibt[1]), berechnet.

$2r$ mm	2ϱ mm	$\varDelta h_0$	$\varDelta h_1$ beob.	$\varDelta h_1$ ber.
0,799	0,341	15	23,75	30,06
0,897	0,341	5,850	9,957	10,25
0,897	0,651	5,490	57,37	44,66
0,897	0,727	5,520	70,41	92,80

Wenn auch die Uebereinstimmung der einzelnen gemessenen und beobachteten Werthe aus den angegebenen Gründen ziemlich mangelhaft ist, so zeigen beide doch im ganzen eine Uebereinstimmung im Gange der Function. Bei der am wenigsten verengerten Röhre (Zeile 2 der Tabelle) ist die Uebereinstimmung gut, bei den anderen die Abweichung bald positiv, bald negativ.

§ 3. Fortführung des Wassers durch Entladungen von Leydener Flaschen.

Bei diesen Versuchen hat Hr. Quincke enge Röhren gebraucht, an denen zwei oder mehr Stellen aufgeblasen waren, um Platindrähte aufzunehmen, die den Strom zuleiteten. Die Stromkraft war alsdann nur in einem Theile der Länge des ganzen Rohrs wirksam, aber die

1) Pogg. Ann. CXIII. p. 544. Tabelle. 1861. In der letzten Columne dieser Tabelle sub Nr. 5 und 7 ist vor den beiden mit 2 anfangenden Zahlen je eine Null zu streichen, was übrigens die vorliegende Rechnung nicht berührt.

Flüssigkeit musste sich im ganzen Rohre gegen die Reibung vorwärts bewegen. Da bei den hier vorkommenden Verhältnissen die durch Unterschiede des hydrostatischen Drucks hervorgerufene Geschwindigkeit u_0 diesen Druckunterschieden proportional ist, so können wir der Abkürzung wegen die Gleichung, aus der sich die den Querschnitt in der Zeiteinheit passirende Flüssigkeitsmenge $U_{1,2}$ bestimmt, schreiben:

$$W_{1,2}\, U_{1,2} = (P_1 - P_2), \tag{9}$$

wo P_1 und P_2 die Drucke am Anfange und Ende der Röhre sind, und für cylindrische Röhren von kreisförmigem Querschnitte und dem Radius R:

$$W_{1,2} = \frac{\pi R^4}{8 k^2 L} \tag{9a}$$

den hydrostatischen Reibungswiderstand der Röhre darstellt.

Nun sei mit dem Index 1 bezeichnet der Anfang des Capillarrohrs, welcher in ein grösseres Wassergefäss hineinragt, mit 2 und 3 dagegen die Stellen der beiden Platindrähte, durch die der Strom geht, endlich mit 4 das Ende der Flüssigkeitssäule, so findet eine electrische Fortführung nur zwischen 2 und 3 statt, und die Menge derselben ist, wie oben gezeigt, wenn wir $\varphi_i - \varphi_a = \varphi$ setzen:

$$U = \frac{J\sigma}{4\pi k^2}\,\varphi\,.$$

Die Flüssigkeitsmenge, welche durch den Querschnitt des Rohrs geht, muss aber überall dieselbe sein, also:

$$U_{1,2} = U_{2,3} + \frac{J\sigma}{4\pi k^2}\,\varphi = U_{3,4}\,. \tag{9b}$$

Andererseits können wir die U durch die Druckunterschiede ausdrücken:

$$\frac{P_1 - P_2}{W_{1,2}} = \frac{P_2 - P_3}{W_{2,3}} + \frac{J\sigma}{4\pi k^2}\,\varphi = \frac{P_3 - P_1}{W_{3,4}}\,. \tag{9c}$$

Der Anfangs- und Enddruck sind einander gleich gesetzt, $P_1 = P_4$. Aus den beiden Gleichungen bestimmen sich die beiden Unbekannten P_2 und P_3:

$$(9\,d)\quad \frac{P_1 - P_2}{W_{12}} = \frac{P_3 - P_1}{W_{3,4}} = \frac{W_{2,3}}{W_{1,2} + W_{2,3} + W_{3,4}} \cdot \frac{J\sigma\varphi}{4\pi k^2} = U_{1,2} = U_{3,4}.$$

Daraus folgt:

$$U_{2,3} = -\frac{W_{1,2} + W_{3,4}}{W_{1,2} + W_{2,3} + W_{3,4}} \cdot \frac{J\sigma\varphi}{4\pi k^2}.$$

Im Innern des Rohres (2,3) geht also der Strom dem der Oberflächenschicht und dem in den Endtheilen des Rohrs herrschenden entgegen. Dies ist ebenfalls von Hrn. Quincke bei der Beobachtung der Bewegungen von kleinen, in der Flüssigkeit enthaltenen festen Theilchen beobachtet worden.[1])

Wenn man nach der Zeit integrirt, so ist:

$$\int J\,dt = E,$$

d. h. gleich der Electricitätsmenge, welche hindurchgegangen ist:

$$(10)\qquad \int U_{3,4}\,.\,dt = \frac{W_{2,3}}{W_{1,2} + W_{2,3} + W_{3,4}} \cdot \frac{E\sigma\varphi}{4\pi k^2}.$$

Also die Vorschiebung der Flüssigkeit im Steigrohre, wie Quincke das Rohr 3 bis 4 nennt, ist proportional der entladenen Electricitätsmenge, unabhängig von deren electromotorischer Kraft, wächst (proportional) mit dem specifischen Widerstande der Flüssigkeit, ganz wie es der genannte Beobachter gefunden. Befinden sich drei Platindrähte im Rohre, und bezeichnen wir den mittelsten mit dem Index 5 und die entsprechenden Verschiebungen im Steigrohre für gleiche electrische Entladungen mit $H_{2,5}$, $H_{5,3}$ und $H_{2,3}$, jenachdem die Drähte 2 und 5, oder 5 und 3, oder 2 und 3 Electroden waren, so ergibt unsere Gleichung:

$$H_{2,5} + H_{5,3} = H_{2,3},$$

was ebenfalls von Hrn. Quincke durch Beobachtungen gefunden ist.

Ist $W_{2,5}$ wegen grösserer Weite des Rohrs kleiner als $W_{5,3}$, so sollten die Fortführungen den vierten Potenzen der Radien umgekehrt proportional sein. Die Versuche

---

1) Pogg. Ann. CXIII. p. 568 ff. 1861.

(l. c. p. 528) ergeben ein etwas grösseres Verhältniss, als den angegebenen Radien der Röhren entspricht, für die Fortführung im engern Rohre (nämlich 15 bis 16 statt 6,9). Der Grund liegt möglicherweise in der Ungleichartigkeit der innern Oberfläche, Ellipticität des Querschnitts oder in einem gleich zu erwähnenden Umstande.

Durch eingelegte Glasfäden nehmen die hydraulischen Widerstände W erheblich zu. Legt man einen solchen in $W_{3,4}$ ein, so nimmt die Fortführung erheblich ab, legt man ihn in $W_{2,3}$ ein, so nimmt sie erheblich zu, wie unsere Formel in Uebereinstimmung mit den Versuchen ergibt.

Diese Betrachtungen gelten übrigens nur für diejenigen Fälle, in denen die Entladung der Leydener Batterie durch die eingeschaltete Säule von destillirtem Wasser hinreichend verzögert war, um eine der stationären Bewegung in der Röhre nahe kommende Art des Fliessens zu erzeugen. Bei sehr kräftigen Entladungen mit Funkenstrecken zeigten sich die gefundenen Gesetze nicht mehr gültig; die Verschiebung wurde dann kleiner, als sie hätte sein sollen.

Die von Hrn. G. Quincke nachgewiesene Verschiebung im Wasser suspendirter fester Theilchen durch starke electrische Ströme erklärt sich, wie leicht zu sehen, aus denselben Annahmen.

Nach der Hypothese, von der wir ausgegangen sind, würde ein in der Flüssigkeit liegendes Theilchen sich gegen diese electrisch laden, der Regel nach negativ, sodass der negative Theil der entstehenden Doppelschicht in den festen Theilchen, der positive in der Flüssigkeit läge. Uebrigens ist die algebraische Summe beider electrischer Quanta gleich Null, und der Schwerpunkt des ganzen Systems, festes Körperchen und electrisch geladene Flüssigkeitsschicht zusammengenommen, kann also durch electrische Anziehungskräfte, die von dem Potentialgefälle in der durchströmten Flüssigkeit herrühren, nicht fortbewegt werden. Wohl aber würden diese Anziehungskräfte eine relative Verschiebung der positiven Wasserschicht und des negativ geladenen Körperchens gegeneinander hervorzubringen streben, wobei die Wasserschicht dem Strome positiver Electricität folgt, das Körperchen in entgegengesetzter Richtung ausweicht. Wäre die Flüssigkeit vollkommen isolirend, so würde die neue Lage als Gleichgewichtslage bestehen bleiben. Da aber durch die Verschiebung der Schichten das Gleichgewicht der galvanischen Spannung zwischen festem Körper und Flüssigkeit gestört ist, und dieses sich durch Leitung immer wieder herzustellen sucht, so wird immer wieder der erste Zustand electrischer Vertheilung hergestellt, und werden immer neue Verschiebungen des Körperchens gegen die umgebende Wasserschicht veranlasst werden müssen. Auch ist klar, dass bei der geringen Grösse der hierbei vorkommenden Geschwindigkeiten der Wasserströmung die Geschwindigkeit des Theilchens relativ zur umgebenden Wassermasse der Grösse der wirkenden Kraft, d. h. der Dichtigkeit des electrischen Stromes, oder bei gleichbleibendem Querschnitte des Rohres der Intensität des Stromes proportional sein wird.[1]) Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass im Innern des Rohrs, wie oben gezeigt wurde, ein Rückstrom der Flüssigkeit stattfindet, der die suspendirten Theilchen mitnimmt und ebenfalls unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen der Intensität des galvanischen Stromes proportional ist.

§ 4. Electricität von der strömenden Flüssigkeit fortgetrieben.

Ist ε die electrische Dichtigkeit in der Entfernung N von der Gefässwand, der Werth von u an der letztern selbst gleich Null, so wird der letztere in der Enfernung N gleich $\frac{\partial u}{\partial N} . N$ gesetzt werden können, und es ergibt sich für die Menge Electricität, die durch das Flächenelement $ds . dN$ des Querschnitts der Röhre in der Zeiteinheit von der Flüssigkeit mitgeführt wird, die Grösse:

1) Quincke, Pogg. Ann. CXIII. p. 580. 1861.

$$\varepsilon \, . \frac{\partial u}{\partial N} . N . ds . dN.$$

Wenn wir zunächst nach N integriren, so ist:

$$\int \varepsilon . N . dN = -\frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \frac{\partial^2 \varphi}{\partial N^2} . N . dN = \frac{1}{4\pi} (\varphi_i - \varphi_a).$$

dieselbe Grösse, welche das Moment der Doppelschicht darstellen würde, wenn die entgegengesetzte Electricität des Gefässes ganz in der Grenzfläche vereinigt wäre. Also ergibt sich die durch den gesammten Querschnitt des Rohres von der Flüssigkeit mitgeführte Electricität für die Zeiteinheit:

$$E_0 = \frac{1}{4\pi} (\varphi_i - \varphi_a) \int \frac{\partial u}{\partial N} ds. \tag{11}$$

Nach dem Green'schen Satze ist:

$$\int \frac{\partial u}{\partial N} ds = - \int \int \Delta u \, dy \, dz = - \frac{P . Q}{k^2 L},$$

wenn wir wie oben mit P den Druckunterschied zwischen beiden Enden des Rohres, mit L dessen Länge, mit Q den Querschnitt und mit k^2 die Reibungsconstante der Flüssigkeit bezeichnen, und wenn ausserdem die in § 1 ausgesprochenen Bedingungen für u erfüllt sind. Alsdann wird:

$$E_0 = - \frac{P . Q}{4\pi k^2 L} (\varphi_i - \varphi_a). \tag{11a}$$

Wirkt ausserdem noch eine electromotorische Kraft A zwischen den Enden der Röhre, so ist die von dem electrischen Strom durch jeden Querschnitt Q geführte Electricitätsmenge für die Zeiteinheit:

$$E_1 = \frac{A Q}{\sigma . L}.$$

Ist keine andere Leitung, als die durch das Rohr vorhanden, so wird der Zustand stationär, wenn:

$$E_0 + E_1 = 0,$$

$$\frac{A}{\sigma} = \frac{P}{4\pi k^2} (\varphi_i - \varphi_a). \tag{11b}$$

Dieser Werth von A ist ganz unabhängig von der Länge, der Grösse und Form des Querschnitts des Rohres.

Bei einem Systeme von Canälen, wie sie sich in den Thonscheidewänden finden, wird A also unabhängig von der Dicke, Oberfläche und Porosität der Platten sein müssen, dagegen proportional dem specifischen Leitungswiderstande der Flüssigkeit, wenn deren chemische Natur dabei keine erheblichen Veränderungen erleidet. Das stimmt mit Hrn. Quincke's Erfahrungen überein. Doch ist hierbei vorausgesetzt, dass die Gefässwand im Vergleiche zu der strömenden Flüssigkeit (meist destillirtem Wasser) als Isolator der Electricität angesehen werden könne. Bei Platindiaphragmen oder solchen von Kohle, wasserdurchtränkten thierischen Membranen oder Seide trifft dies nicht zu. Leider kommen unter den von dem genannten Beobachter gebrauchten Flüssigkeiten keine vor, deren absoluter Widerstand mit Sicherheit zu bestimmen ist. Selbst in den mit Kochsalzlösungen angestellten Versuchen[1]) sind die benutzten Lösungen so verdünnt, dass die Proportionalität des Leitungsvermögens mit dem Salzgehalte einigermassen zweifelhaft ist. Bei den etwas besser leitenden Lösungen verhinderte die Polarisation der Platinelectroden genaue Messungen der Stromstärke und selbst der electromotorischen Kraft.

Nach F. Kohlrausch[2]) ist das Leitungsvermögen der Kochsalzlösung von $5\,^0/_0$ bei 10^0 gleich $523{,}8 \,.\, 10^{-8}$, wenn das des Quecksilbers $= 1$ gesetzt wird. Die Reibungsconstante lässt sich auf die des Wassers reduciren, da Hr. Quincke die Flüssigkeitsmengen angab, welche der Druck hindurchtrieb. Der Werth der Siemens'schen Widerstandseinheit in electrischem Maasse ist gleich $10^{-12} . \frac{\text{sec}}{\text{cm}}$ gesetzt. Zu der Angabe des Werthes bei der halbprocentigen Kochsalzlösung bemerkt Hr. Quincke, dass schon bei dieser die Electroden so ungleichartig wurden, dass es nicht möglich war, Lösungen von grösserer Concentration anzuwenden. Die Rechnung ergibt:

1) Pogg. Ann. CX. p. 59. 1860.
2) Göttinger Nachrichten. 5. Aug. 1874.

Procente Kochsalz in der Lösung	$\varphi_i - \varphi_0$ in Daniell's
$\frac{1}{2}\frac{0}{0}$	14,56
$\frac{1}{20}$	2,743
$\frac{1}{40}$	1,977
0	1,416 bis 0,1416

Im letztern Falle habe ich das Leitungsvermögen des destillirten Wassers, da es nicht mit besonderer Vorsicht neu destillirt war, zwischen $30 . 10^{-10}$ und $3 . 10^{-10}$ (Quecksilber $= 1$) gesetzt, den Angaben von F. Kohlrausch[1]) entsprechend.

Wenn wir den ersten, wahrscheinlich durch Polarisation der Electroden veränderten Werth ausser Betracht lassen, kommen wir auch hier wieder auf so kleine electromotorische Kräfte zwischen Wand und Flüssigkeit, wie wir sie bei früheren Versuchen gefunden haben.

§ 5. Abweichungen in weiteren Röhren.

Für die Versuche, bei denen man Wasser nicht durch Thonplatten, sondern durch Glasröhren strömen liess und die dadurch entstandene Potentialdifferenz mass, ist zu wiederholen, dass die oben gegebene Theorie voraussetzt, durch die ganze Röhre sei die Wirkung der Reibung vollständig entwickelt, und jeder einzelne, der Axe der Röhre parallele Wasserfaden bewege sich so, wie er in einer unendlich langen Röhre sich zu bewegen fortfahren würde. Diese Voraussetzung trifft aber im Anfange einer Röhre, wo das Wasser aus einem weitern Gefässe in dieselbe eintritt, nicht zu. Es kommt heran, ohne merkliche Rotationsbewegung zu haben. Im Innern der Röhre aber nimmt es solche unter dem Einflusse der Reibung an. Die Rotationen der Volumenelemente, deren Wirbellinien concentrische, die Röhrenaxe umgebende Kreise sind, und deren Werthe, da $v = w = 0$ ist, sich auf $\frac{\partial u}{\partial y}$ und $-\frac{\partial u}{\partial z}$ reduciren, sind in der Tiefe der Röhre nicht mehr Null.

1) Sitzungsber. der Münchner Akad. 5. Nov. 1875.

Es wird also auch eine gewisse Zeit vergehen, ehe das eingetretene Wasser in den stationär bleibenden Zustand der Rotation seiner Wirbelfäden gekommen ist, und während dieser Zeit wird es mehr oder weniger tief in die Röhre eingedrungen sein. Wie lange es dauert, können wir an einem etwas veränderten einfachen Beispiele berechnen.

Wir wollen annehmen, das Wasser sei in einer unendlich langen Röhre in solcher Bewegung, dass u nur Function von y und z, p unabhängig von t, dagegen:

$$v = w = 0,$$

woraus auch folgt:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial z} = 0.$$

Die Bewegungsgleichung mit Berücksichtigung der Reibung wird alsdann:

(12) $$-\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial t} - k^2 \Delta u.$$

Da die linke Seite nicht von t, y und z, die rechte nicht von x abhängt, so müssen beide constant sein, und es lässt sich u in zwei Theile zerlegen:

(12a) $$u = u_1 + u_2,$$

(12b) $$-\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial p}{\partial x} = -k^2 \Delta u_2, \qquad 0 = \frac{\partial u_1}{\partial t} - k^2 \Delta u_1.$$

Längs der Wand gilt für beide die Grenzbedingung:

(12c) $$\overline{u}_1 = \overline{u}_2 = 0.$$

Dann ist u_2 die schliesslich als stationär stehen bleibende Bewegung, welche dem Gesetze **Poiseuille's** entspricht.

Für u_1 haben wir dieselben Bestimmungsgleichungen, als wäre u_1 die Temperatur im Querschnitte eines Stabes, welche durch Wärmeleitung auf den Werth $u_1 = 0$, der dauernd am Umfange der Röhre herrscht, zurückgeführt wird. Es ergibt sich daraus leicht, dass u_1 bei wachsender Zeit gänzlich verschwinden wird, um so schneller, je enger die Röhre, und je grösser die Reibungsconstante k^2.

Hat die Röhre kreisförmigen Querschnitt, so können wir u nach Bessel'schen Functionen entwickeln. Setzt man:

$$u = s \, . \, e^{-nt}, \tag{13}$$

so wird:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = nu = k^2 \Delta u, \tag{13a}$$

oder wenn s nur Function des Radius ϱ ist:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial s}{\partial \varrho} + \frac{n}{k^2} s = 0. \tag{13b}$$

Das für $\varrho = 0$ continuirlich bleibende Integral dieser Gleichung ist bekanntlich, wenn wir setzen:

$$\frac{n \varrho^2}{k^2} = \sigma^2,$$

$$s = A \left\{ 1 - \frac{\sigma^2}{2 \, . \, 2} + \frac{\sigma^4}{2 \, . \, 2 \, . \, 4 \, . \, 4} - \frac{\sigma^6}{2 \, . \, 2 \, . \, 4 \, . \, 4 \, . \, 6 \, . \, 6} \text{ etc.} \right\}. \tag{13c}$$

Die Werthe von σ, für welche $s = 0$ wird, bestimmen dann die Werthe von n, wenn in der vorletzten Gleichung für ϱ der Radius der Röhre gesetzt wird. Der erste Werth, wo $s = 0$, ist für:

$$\sigma = \frac{\varrho}{k} \sqrt{n} = 2{,}4048.$$

Dieser gibt den kleinsten Werth von n, nämlich für $k^2 = 1{,}555$ (bei 15° C.):

$$n = \frac{1}{\varrho^2} \, . \, 8{,}9928 \, . \, \frac{\text{mm}^2}{\text{sec}} \, .$$

Wenn also $2 \varrho = 1$ mm, so ist:

$$e^{-nt} = 0{,}1 \, ,$$

wenn $t = 1{,}0242$ sec.

Während also in einer Röhre von 1 mm Durchmesser dieser am langsamsten verschwindende Theil der Bewegung in etwa einer Secunde auf $\frac{1}{10}$ seiner Grösse reducirt ist, würden in einer Röhre von 2 mm Durchmesser vier Secunden nöthig sein, wobei die Flüssigkeit bei gleicher Geschwindigkeit auch viermal so weit in der Röhre vorwärts bewegt wäre. Gleicher Druckunterschied dagegen gibt in einer zweimal so weiten Röhre viermal so grosse stationäre Geschwindigkeit, also 16mal so grosse Vorwärts-bewegung, ehe das gleiche Erlöschen des besprochenen Gliedes eintritt.

Der zweite Nullwerth der Bessel'schen Function ist:

$$\frac{\varrho}{k}\sqrt{n} = 5{,}520.$$

Der daraus fliessende Werth von n ist 5,777 mal grösser als der erste, sodass das zweite Glied der Bessel'schen Reihe auch in diesem Verhältnisse schneller schwinden würde.

Der Vorgang in Röhren, durch welche Wasser dauernd fliesst, ist natürlich von dem eben berechneten Vorgange dadurch verschieden, dass die schnell fliessenden mittleren Schichten allmählich neben solche äussere Schichten zu liegen kommen, die dem Einflusse der Reibung in der Röhre seit längerer Zeit unterworfen sind. Wenn auch die Aufgabe, eine solche Strömung zu bestimmen, nicht direct zu lösen ist, so hilft die Methode der mechanischen Aehnlichkeit doch zu bestimmten Schlüssen. In den hydrostatischen Gleichungen für reibende Flüssigkeiten, deren erste ist:

$$-\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z} - k^2 \Delta u,$$

setze man: statt x, y, z beziehlich mx, my, mz,
" t " nt,
" u, v, w " qu, qv, qw
" p " rp,

wo m, n, q, r Constanten sind. Sind u, v, w, p Lösungen der Gleichungen, so werden es auch die substituirten Grössen sein, wenn:

$$\frac{r}{m} = \frac{q}{n} = \frac{q^2}{m} = \frac{q}{m^2} \quad \text{i. e.} \quad n = m^2, \quad q = \frac{1}{m}, \quad r = \frac{1}{m^2}.$$

Wenn wir also alle linearen Dimensionen der Röhre um das $m$fache vergrössern, können wir dieselbe Art der Strömung nur erhalten, wenn wir die Geschwindigkeiten auf das $\frac{1}{m}$fache verkleinern und die Druckunterschiede auf das $\frac{1}{m^2}$ fache. Nur mit Beachtung dieser Regeln können wir hoffen, die Geltung des Poiseuille'schen Gesetzes auch auf weitere Röhren übertragen zu sehen. Dass bei grösseren Geschwindigkeiten in weiteren Röhren thatsächlich Abweichungen eintreten, habe ich bei Gelegenheit der von Hrn. G. v. Piotrowski ausgeführten Versuche schon nachgewiesen[1]); das Gleiche lässt sich an einigen der hierher gehörigen Versuche ebenfalls zeigen.

Uebrigens kann der Erfolg bei schneller Strömung in weiten Röhren, je nach der Form des Einganges der Röhre sehr verschieden sein. Endet das Rohr scharfkantig, ohne trompetenförmige Erweiterung, so wird das Wasser, wie meine[2]) und Hrn. G. Kirchhoff's[3]) Untersuchungen gezeigt haben, als engerer bewegter Strahl eindringen können, der von relativ ruhender Flüssigkeit umgeben ist. Die anfänglich scharfe Trennungsfläche zwischen beiden wird erst allmählich durch Reibung in eine rotirende Schicht von endlicher Dicke verwischt werden. Unter diesen Umständen wird im Anfange des Rohres, beziehlich, wenn es kurz ist, im ganzen Rohre die Bewegung an der Wand und der für die electrischen Verhältnisse entscheidende Differentialquotient $\frac{\partial u}{\partial N}$ viel kleiner sein, als im stationären Zustande der Wirbelung. Andererseits ist es auch möglich, namentlich bei trichterförmigem Eingange des Rohres, dass sich die Grenzfläche des bewegten Strahles der Röhrenwand anlegt. Dann wird im Anfange des Rohres die Grösse $\frac{\partial u}{\partial N}$ viel grösser sein müssen, als in der Fortsetzung eines sehr langen Rohres. Wir dürfen also vollständige Bestätigung der obigen Formeln nur in so engen Röhren oder bei so mässigen Drucken erwarten, dass dabei auch das von

1) Wien. Sitzungsber. XL. p. 654—655. 1860.

2) Monatsber. d. Berl. Acad. p. 215. 1868.

3) Crelle's Journ. LXX. p. 289. (1869). Vorlesungen über math. Physik (1). 22. Vorlesung.

J. L. M. Poiseuille aufgestellte Gesetz für den Fluss des Wassers durch Capillarröhren genau zutrifft.

Messende Versuche über die Abhängigkeit der durch Wasserströmung in engen Glasröhren erzeugten Potentialdifferenz von den übrigen Bedingungen liegen vor von den Herren Haga[1]) und J. W. Clark[2]). Beide haben den electrischen Theil der Messung mit dem Quadrantelectrometer ausgeführt. Der erstere arbeitete mit destillirtem Wasser und bestätigte die Proportionalität der Potentialdifferenz mit dem hydrostatischen Drucke; der zweite brauchte das Wasser der Heidelberger Wasserleitung und deren constanten Druck. Beide Arbeiten bestätigen die Unabhängigkeit der Potentialdifferenz von der Länge der Röhre. In Hrn. Haga's Versuchen versteckte sich die etwaige Abhängigkeit dieser Differenz von der Weite der Röhre unter den zufälligen Ungleichartigkeiten der innern Oberfläche des Rohres. Bei den Versuchen von Hrn. Clark, der die sorgfältigen Reinigungsmethoden des Rohres, welche Hr. Quincke angegeben hat, unter dessen Leitung anwendete, sind die Potentialdifferenzen, welche nach unserer Gleichung (11b) constant sein sollten, für ganz enge Röhren (VI, II, III, VII) von kreisförmigem und elliptischem Querschnitte von 0,2 bis 0,7 mm mittlerem innerem Durchmesser, ja selbst noch bei einer Röhre (Ia) von 1,045 mm in der That nicht sehr erheblich verschieden, trotzdem die durchfliessenden Flüssigkeitsmengen von 1,31 bis 198,6 und 489,96 ccm für die Minute variiren. Bei einer Röhre (XX) von 0,8 mm Durchmesser und bei denjenigen Röhren, die weiter als 1,4 mm sind, nehmen die Potentialdifferenzen sehr ab.

Berechnet man für die kreisförmigen Röhren das Product:

$$p = \frac{Q \,.\, l}{d^4},$$

wo Q die in der Minute durchgeflossene Wassermenge, l die Länge, d der Durchmesser der Röhre ist, so sollte dies

1) Wied. Ann. II. p. 326—335. 1877.

2) Wied. Ann. II. p. 335—346. 1877.

nach Poiseuille's Gesetze constant sein. Die Werthe sind aber:

Nummer der Röhre	Durchmesser mm	Länge mm	Q cm^3	$p\,10^{-4}$
II	0,2952	226,5	5,0	14913
VII	0,6918	112,3	198,6	9737
XX	0,7952	142,1	155,5	5526
Ia	1,045	203,9	489,96	8370
I	1,413	224,6	994,75	5605
X	7,67	335,0	24174,5	2337

Die Werthe von p lassen erkennen, dass Poiseuille's Gesetz höchstens bei der engsten Röhre noch zugetroffen sein kann. Für die elliptischen Röhren, in denen nach Poiseuille's Theorie zu setzen wäre:

$$p = \frac{Q \,.\, l \,.\, (a^2 + b^2)}{2 \,.\, a^3 \,.\, b^3},$$

stimmen die Werthe gar nicht, wohl weil der Querschnitt der engen Thermometerröhren nicht regelmässig elliptisch ist.

Die engsten vier Röhren hat Hr. Clark halbirt und fand in ihnen dann nahehin, doch nicht ganz dieselbe Grösse der Potentialdifferenz, welche nach Gleichung (11b) unverändert bleiben sollte. Aber es war auch nur bei den beiden engsten die ausfliessende Wassermenge genau verdoppelt, wie es Poiseuille's Gesetz fordert.

Bei den Versuchen von Hrn. Haga sind die Bedingungen einigermassen günstiger für die Einhaltung des genannten Gesetzes. Die Durchmesser der Röhren liegen zwischen 0,3 und 0,7 mm. Die Röhren sind länger und bei geringerem Drucke gebraucht worden (86 bis 250 mm bei Haga statt 1285 mm bei Clark), sodass auch die weiteren Röhren wohl weniger Abweichung gezeigt haben werden, als in den Versuchen des letztgenannten Beobachters. Die Einflusslosigkeit der Länge und die Proportionalität der electromotorischen Kraft traten sehr gut heraus, aber eine weitere Controle durch die Ausflussmengen liegt nicht vor.

Die Grösse der electromotorischen Kraft fand Hr. Haga bei 100 mm Quecksilberdruck für käufliches destillirtes Wasser zwischen 0,5 und 0,9 Daniell, für sorgfältiges frisch destillirtes bis zu 4,5 Daniell. Wenn wir hierauf die obige Formel anwenden, bekommen wir als niedrigsten Werth der Potentialdifferenz der in das Wasser fallenden Doppelschicht 4,8656 Daniell's, etwas grösser als die früher gefundenen Werthe. Diese entspräche nämlich dem niedrigsten Leitungsvermögen des destillirten Wassers, wie es von Kohlrausch erhalten worden ist, $0{,}72 \,.\, 10^{-10}$ verglichen mit Quecksilber. Magnus' Werth 1,3 würde fast das Doppelte geben, Quincke's Werth nahe das Dreifache.

Wird nicht die Potentialdifferenz beobachtet, sondern die Intensität des in einem gut leitenden Drahte fliessenden Stromes mit Eliminirung der Polarisation der Platten, wie es Hr. Edlund[1]) gemacht hat, so ergibt die von uns entwickelte Hypothese unter Annahme einer Strömung nach Poiseuille's Gesetze Folgerungen, die immerhin mit den Ergebnissen der genannten Versuche noch in vielen Beziehungen übereinstimmen, obgleich Poiseuille's Gesetz dabei jedenfalls nicht mehr eingehalten wurde. Letzteres zeigt sich namentlich darin, dass die mittleren Geschwindigkeiten bei den weiteren Röhren nahehin den Quadratwurzeln des Druckes proportional waren und kaum abhängig von der Weite der Röhre, sodass die Reibung offenbar nicht mehr den überwiegenden Einfluss auf die Strömung hatte.

Der Leitungswiderstand von Hrn. Edlund's Galvanometer war verschwindend klein gegen den Widerstand der Säulen von destillirtem Wasser auch in der weitesten Röhre, wo er 1824 000 Ohmads, und selbst für Wasserleitungswasser noch 111 600 Ohmads betrug. In diesem Falle können wir

1) Wied. Ann. I. p. 161. 1877.

annehmen, dass alle den Electroden zugeführte Electricität auch durch diese abfliesst, und so gut wie keine rückwärts durch das Rohr.

Ich entwickele zunächst die Wirkungen, welche bei einer Strömung nach Poiseuille's Gesetze hätten eintreten müssen.

Setzen wir in einem cylindrischen Rohre:

$$(14)\qquad u = -A(x^2 + y^2 - r^2) = -A(\varrho^2 - r^2),$$

so ist die Ausflussmenge in der Zeiteinheit, wie oben gezeigt:

$$(14a)\qquad U = +\frac{A\pi r^4}{2},$$

also die mittlere Geschwindigkeit $\mathfrak{u}$ der strömenden Flüssigkeit gegeben durch die Gleichung:

$$\mathfrak{u}\,.\,\pi r^2 = U = \frac{A\pi}{2} r^4,$$

also:

$$(14b)\qquad \mathfrak{u} = \frac{1}{2} A\,.\,r^2.$$

Dagegen ist:

$$(14c)\qquad \frac{\partial u}{\partial N} = 2Ar = \frac{4\mathfrak{u}}{r},$$

also die durch jeden Querschnitt in der Zeiteinheit geführte Electricitätsmenge:

$$(14d)\qquad J = 2\mathfrak{u}(\varphi_i - \varphi_a),$$

d. h. der electrische Strom ist unabhängig von den Dimensionen des Rohres, und der mittlern Geschwindigkeit der strömenden Flüssigkeit proportional. Die Unabhängigkeit von Länge und Weite des Rohres bei gleichbleibender mittlerer Geschwindigkeit findet Hr. Edlund bestätigt. Aber andererseits findet er die electrische Strömung eher den Quadraten der Geschwindigkeit (oder den Drucken) proportional, als den Geschwindigkeiten in erster Potenz.

Ich will hier noch darauf aufmerksam machen, dass für die Versuche dieser Art die Unabhängigkeit der Wirkung vom Durchmesser des Rohres aus der Annahme einer Electrisirung der Flüssigkeit an der Gefässwand folgt und also nicht als Gegengrund gegen diese Annahme benutzt werden kann, wie es Hr. Edlund (l. c. p. 188) thut.

Wenn grosse Widerstände in den Galvanometerkreislauf eingeschaltet wurden, so musste ein Rückstrom beginnen. Ist w der Widerstand des Galvanometers und w_1 der der Wassersäule, i und i_1 die entsprechenden Stromstärken, so ist:

$$iw = i_1 w_1, \qquad i + i_1 = J,$$

wo J, wie vorher, die den Electroden durch die Wasserbewegung zugeführte Electricitätsmenge bezeichnet. Es ergibt sich daraus:

$$i = \frac{J w_1}{w + w_1},$$

sodass die Intensität im Galvanometer, wie Hr. Edlund wiederum bestätigt, bei gleichbleibendem Zustande in der Wasserröhre, also bei gleichbleibendem J und w_1, dem gesammten Widerstande des ganzen Kreises sich umgekehrt proportional verhält.

Bei Hrn. Edlund's Versuchen war die mittlere Geschwindigkeit 8,3 bis 11,5 m in der Secunde. Die 140 bis 280 mm langen Röhrenstücke zwischen den Zuleitungsdrähten durchschoss das Wasser also in $\frac{1}{80}$ bis $\frac{1}{30}$ Secunde. Die weiteren Röhren hatten 5 bis 6,4 mm Durchmesser. Unter diesen Umständen ist anzunehmen, dass nur die äussersten Schichten des Wassers von der Reibung erheblich verzögert werden konnten. Die gefundenen mittleren Geschwindigkeiten waren in der That noch etwas mehr als halb so gross, als die den Drucken ohne Reibung entsprechenden Ausflussgeschwindigkeiten (14,23 und 20,13 m) hätten sein sollen. Unter diesen Umständen musste der Differentialquotient $\frac{\partial u}{\partial N}$ einen viel höhern Werth behalten, als wenn durch längere Wirkung der Reibung auch die Mitte des Stromes verminderte Geschwindigkeit gehabt hätte, und bei den grösseren Geschwindigkeiten musste er verhältnissmässig noch grösser werden. So erklärt sich sowohl, dass die letzteren in den weiten Röhren eine electrische Wirkung zeigen, die nahehin dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional ist, während sich in den engeren Proportionalität mit der ersten Potenz, welche theoretisch zu erwarten ist, wirklich findet.

Auch ergeben die beiden weiteren Röhren, wenn man nach der Formel (14) rechnet, electrische Momente im destillirten Wasser von 31 Daniell für den Druck von 1 Atmosphäre, 40,4 für 2; für Brunnenwasser 13,94 und 15,24 Daniell, Werthe, die viel höher sind, als die vorher berechneten. Unter den angegebenen Umständen erklärt sich diese Abweichung der Zahlenwerthe daraus, dass die Wasserbewegung nicht, wie in der Ableitung der Gleichung (14d) vorausgesetzt wurde, dem Poiseuille'schen Gesetze entsprach.

Dass Gleitung an den Wänden nicht stattfinde, haben wir bei den Versuchen von Hrn. Quincke über Fortführung des Wassers durch den electrischen Strom in engen Glasröhren nachweisen können. Dabei war die Strömungsgeschwindigkeit sehr gering, und die Substanz der Wand gut benetzbar. Ob die Grenzschicht der Flüssigkeit aber auch bei grösseren Stromgeschwindigkeiten oder an schlecht benetzbaren Substanzen, wie Schwefel, Schellack u. s. w. fest liegen würde, scheint mir noch nicht verbürgt zu sein. Dass Wasser an Gold einen gewissen Grad von Gleitung zeigt, haben die oben citirten Versuche von Hrn. Piotrowski erkennen lassen. Sobald Gleitung eintritt, wird aber die Fortführung der electrischen Grenzschicht viel schneller geschehen, als wenn die Flüssigkeit festhaftet. Dem entsprechend würden alle die besprochenen Wirkungen bei gleichbleibender Spannungsdifferenz an der Wandfläche viel stärker auftreten, als bei der von uns gemachten Voraussetzung, dass $l = 0$ sei. Auch könnte der Umstand, dass viele von den schwer benetzbaren Substanzen, wie namentlich Schwefel, mit der Zeit abnehmende Wirkungen zeigen, damit zusammenhängen, dass die Flüssigkeit anfangs schwächer, später fester haftet.