

Aus Daten, welche Hrn. Dr. Frölich von dem Observatorium bereitwilligst zur Verfügung gestellt worden wären, hätte er sich durch einfache Rechnung überzeugen können, dass der Einfluss der sichtbaren Vorgänge auf der Sonne auf die Gesamtstrahlung nur ein ausserordentlich geringer sein kann, und dass die Beobachtungen wohl eine zehnmal grössere Genauigkeit hätten haben müssen, um einen solchen Einfluss durch dieselben zu finden. Dass an den Tagen, wo die Messungen einen etwas geringeren Werth für die Sonnenwärme ergeben haben, gerade mehr Sonnenflecken, und an dem einen Tage, wo das Entgegengesetzte stattfand, die Sonne nur wenig Flecken zeigte, dürfte wohl lediglich dem Zufall zuzuschreiben sein. Demnach haben wir nicht nur die „sichere Begründung des Gesetzes, dass die Sonnenwärme mit zunehmender Fleckenbildung abnimmt“, sondern überhaupt den sicheren Nachweis irgend eines Zusammenhanges zwischen der Fleckenentwicklung und der Sonnenwärme erst von zukünftigen Beobachtungen zu erwarten.

Kgl. Observat. zu Potsdam, im Februar 1884.

### V. Ueber die *Electrolyse des festen Glases*; von E. Warburg.

(Hierzu Taf. VI Fig. 5—8.)

(Aus den Berichten über die Verhandl. der naturforsch. Gesellsch. zu Freiburg i. Br. Bd. 8. p. 2, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Der Durchgang der electricischen Stromes durch das feste Glas ist vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Der electricische Leitungswiderstand des festen Glases in seiner Abhängigkeit von der Temperatur wurde zuerst von Buff<sup>1)</sup> bestimmt; neuere Bestimmungen derselben Grösse wurden ausgeführt von Beetz<sup>2)</sup>, Perry<sup>3)</sup>, Foussereau<sup>4)</sup>, Th. Gray.<sup>5)</sup>

1) Buff, Lieb. Ann. 90. p. 257. 1854.

2) Beetz, Pogg. Ann. Jubelband. p. 23. 1874.

3) Perry, Proc. Roy. Soc. 23. p. 468. 1875.

4) Fousereau, Journ. de phys. (2) 11. p. 254. 1883. Beibl. 7. p. 198.

5) Th. Gray, Proc. Roy. Soc. 34. p. 199—208. 1883. Beibl. 7. p. 302.

Buff<sup>1)</sup> und Beetz<sup>2)</sup> haben ferner die galvanische Polarisation am festen Glase nachgewiesen; Buff<sup>3)</sup> und später W. Thomson<sup>4)</sup> haben galvanische Elemente zusammengestellt, in welchen das Glas die Rolle des Leiters zweiter Classe übernimmt.

Auf einem Wege, dessen Bezeichnung hier nicht von Interesse ist, bin ich darauf geführt worden, den Durchgang des electricischen Stromes durch das feste Glas nach anderen Richtungen hin zu untersuchen. Ich habe dabei eine Reihe von Beobachtungen gemacht, deren Mittheilung der Zweck dieses Aufsatzes ist.

§ 1. Zu den Versuchen, welche zum grössten Theil bei einer Temperatur von etwa 300° angestellt wurden, diente mir ein Luftbad, dessen Einrichtung aus Fig. 5 ersichtlich ist. Die drei starken Eisenfüsse *F* tragen den äusseren Hohlcyylinder *H*, welcher oben einen mit vier 1 cm weiten, kreisrunden Löchern versehenen, ringförmigen, nach innen gekehrten Fortsatz trägt. Auf diesem ruht mittelst eines gleichen, ebenso durchlöcherten Fortsatzes der innere, unten geschlossene Cylinder *I*. Auf *I* wird ein mit drei Tubulaturen versehener Deckel *D* aufgesetzt. Die drei Tubulaturen nehmen durch Korke auf: das Glasrohr, welches den Versuchsapparat enthält, einen Reichert'schen<sup>5)</sup> Thermo-regulator und ein bis 360° getheiltes, mit Luft gefülltes Thermometer. Die Erwärmung geschieht durch zwei bis vier Bunsen'sche Brenner, welche in dem ringförmigen Raum zwischen *I* und *H* in die Höhe brennen, der Luftzug kann erforderlichen Falles durch Drehen von *I* — wobei die Zuglöcher sich mehr oder weniger öffnen — regulirt werden. Schon durch zwei Brenner können Temperaturen bis zu 310° bei einem Gasdruck von 2 cm Wasser erzielt werden.

Ein Thermometer, dessen Gefäss sich in dem abgeschlossenen Heizraum des Bades befindet, nimmt, je nach-

1) Buff, Lieb. Ann. 90. p. 257. 1854.

2) Beetz, Pogg. Ann. 92. p. 452. 1854.

3) Buff, Lieb. Ann. 90. p. 257. 1854.

4) W. Thomson, Proc. Roy. Soc. 23. p. 463. 1875.

5) Reichert, Pogg. Ann. 144. p. 467. 1871.

dem das Gefäss mehr nach unten oder oben geschoben wird, höhere oder tiefere Temperaturen an; der Unterschied kann bis zu 40° ansteigen. Bringt man indessen das Thermometer in ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr, wie es zu den Versuchen gebraucht wird, so zeigen sich, je nachdem das Gefäss des Thermometers höher oder tiefer im Quecksilber sich befindet, keine merklichen Temperaturdifferenzen; die kleinen Differenzen, welche man zuweilen erhält, liegen innerhalb der Fehlergrenzen, die durch die Unsicherheit in der Correction wegen des herausragenden Fadens hier ziemlich weite sind.

§ 2. Das Glas wandte ich nach dem Vorgang von Buff in Form eines Reagensrohres an, und zwar benutzte ich zu den Versuchen Thüringer Glas, welches verhältnissmässig gut leitet. Von einer der benutzten Röhren hatte Hr. Prof. Rose in Strassburg die Güte, eine Analyse durch Hrn. Dr. Woringer zu veranlassen, welche folgende Zusammensetzung ergab:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
70,23	1,75	0,09	0,85	8,53	Spuren	4,27	15,08 = 100,80.

Es scheint zweifelhaft zu sein, wie diese Bestandtheile chemisch miteinander verbunden sind.<sup>1)</sup> Der Bestandtheil, welcher die electrolytische Leitung vorzugsweise bedingt, ist nach meinen Versuchen (§ 19—22) Na<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>, das vielleicht in der Masse in ähnlicher Weise enthalten ist, wie ein Salz in seinem Lösungsmittel.

§ 3. Ich begann mit dem Versuche von Buff, bei welchem ein Reagensglas, zum Theil mit Quecksilber gefüllt, in ein weiteres, auch zum Theil mit Quecksilber gefülltes Glasrohr eingesetzt ist. Das äussere und innere Quecksilber bildeten die Electroden, der Strom wurde durch eintauchende Platindrähte zugeleitet und seine Intensität durch ein eingeschaltetes Galvanometer beobachtet.

Schon Buff fand unter diesen Umständen, dass „während des Durchganges des Stromes durch das Glas die Galvano-

1) Vgl. Faraday Phil. Trans. Part. I. p. 1. 1830; Graham-Otto 3. Aufl. p. 503. 1855.

meternadel immer nur vorübergehend eine feste Ablenkung annahm, bald aber langsam gegen Null hin zurücksank<sup>1)</sup>; er erklärt diese Erscheinung durch die mit der Zeit mehr und mehr zunehmende Polarisirung.

Als ich indessen die Electroden des auf etwa 300° erhitzten Apparates mit den Polen einer Kette von dreissig hintereinander geschalteten Bunsen'schen Elementen verband, zeigte sich, dass der Strom, anfänglich stärker, als 24000 M. A. (Mikroampères = Amp./10<sup>6</sup>) nach Verlauf einer Stunde auf 20 M. A., also auf etwa den 1000. Theil seines Werthes gesunken war.

Rührte diese Erscheinung von der galvanischen Polarisirung her, so müsste die letztere den unwahrscheinlichen Werth von beinahe dreissig Bunsen'schen Elementen erreicht haben, einen Werth, der um so unwahrscheinlicher ist, als Buff die Polarisirung mit wachsender Elementenzahl nur wenig wachsend fand.

Es liegt daher nahe, den Grund der Stromschwächung in der Bildung einer schlecht leitenden Schicht von SiO<sub>2</sub> zu suchen, welche sich an der Anode bei der electrolytischen Zersetzung kieselsauren Salzes abscheidet. Das Glas würde sich in Bezug auf dieses Verhalten den sogenannten unipolaren Leitern<sup>2)</sup> anschliessen.

§ 4. Dass die Ursache der Stromschwächung bei dem beschriebenen Versuche lediglich an der Anode liegt, geht daraus hervor, dass jene Stromschwächung sich nicht zeigt, wenn man anstatt des Quecksilbers Natriumamalgam (etwa einprocentiges) als Anode anwendet.

Es dürfte in dem vorliegenden Fall aus verschiedenen Gründen (vgl. § 16) schwer sein, den Widerstand der schlecht leitenden Schicht durch eine einwurfsfreie Methode zu messen und dadurch die gegebene Anschauung zu beweisen. Die zu beschreibenden Beobachtungen widersprechen aber so sehr der Annahme einer Polarisirung als Ursache der starken Stromschwächung und schliessen sich der Annahme einer

1) Buff, l. c.

2) A. S. Ohm, Schweigg. Journ. 59. p. 385. 1830 u. 60. p. 32. 1830.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXI.

schlecht leitenden Schicht so gut an, dass ich von der letzteren wie von einem bewiesenen Dinge reden will.

§ 5. Durch ein Glasrohr von 0,035 cm Wandstärke und 1,29 cm Lichtweite, das bis zu einer Höhe von 6,3 cm mit Quecksilber gefüllt war und in ein weiteres Rohr so eintauchte, dass das Quecksilber aussen höher als innen stand, leitete ich bei etwa 300° den Strom von dreissig wenig gefüllten Bunsen'schen Elementen etwa zwei Stunden lang von aussen nach innen hindurch. Der Strom, anfänglich stärker, als 10000 M. A., war auf 36 M. A. gesunken und wurde nun durch ein Wiedemann'sches Galvanometer beobachtet, bei welchem ein Scalentheil 0,14 M. A. entsprach.

Als ich jetzt die Temperatur auf 192,8° sinken liess, wurde der Strom so schwach, dass er von diesem Galvanometer nicht mehr angegeben wurde. Der Widerstand des Glases selbst — abgesehen von der abgeschiedenen Kieselsäureschicht — bestimmt, indem auf beiden Seiten  $\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam die Electroden bildete, betrug 94600 Ohms, der Galvanometerwiderstand 2247 Ohms; ohne den Widerstand der Kieselsäureschicht wäre daher die Stromintensität etwa 580 M. A. gewesen und wäre mithin der Galvanometer Spiegel aus dem Gesichtsfeld weit herausgeworfen worden. Der Apparat muss also in diesem Zustand einen Condensator repräsentiren, in welchem die Kieselsäureschicht das Dielectricum bildet, das Quecksilber an der Anode einerseits und die leitende Glasmasse andererseits die Belegungen. Dies habe ich durch das Experiment bestätigt gefunden.

§ 6. Die Versuchsanordnung ist aus dem Schema Fig. 6 ersichtlich. *K* ist eine Kette von der electromotorischen Kraft *e*, welche fortwährend mit der Glaszelle *G* verbunden ist; *g* das Galvanometer, *T* ein Telegraphenschlüssel. *K'* ist eine Kette von zwanzig Bunsen'schen Elementen; von den Kohlen des fünften, zehnten und zwanzigsten Elementes führen Drähte zu den drei Quecksilbernäpfen 5, 10, 20 jedes derselben kann mit dem Napf 0 verbunden werden; *R* ist ein Widerstand von beiläufig 9000 S. E., dazu bestimmt, die Kette *K'* bei den Versuchen zu schonen.

Ist nun z. B. das Napf 0 mit dem Napf 10 verbun-

den und der Taster in der Ruhestellung, so ist die Potentialdifferenz auf den Belegungen des Condensators =  $e + 10$  B. E. =  $e + e'$ , indem  $e'$  allgemein die electromotorische Kraft des wirksamen Theiles der Kette  $K'$  bezeichnet. Wird jetzt der Taster niedergedrückt und dadurch  $\alpha$  und  $\beta$  überbrückt, so wird die genannte Potentialdifferenz um  $e'$  vermindert, beim Loslassen des Tasters wieder um  $e'$  vermehrt. Die Ladungs- und Entladungsströme passiren das Galvanometer und bringen gleiche und entgegengesetzte Ausschläge desselben hervor. Nach den Ausschlägen kehrt sofort die stark gedämpfte Nadel in die Ruhelage zurück.

Wenn nun wirklich die Glaszelle in diesem Zustande wie ein gewöhnlicher Condensator von constanter Capacität wirkt, indem die abgeschiedene Kieselsäureschicht das Dielectricum bildet, so müssen:

1. die Galvanometerausschläge unabhängig sein von der electromotorischen Kraft der Kette  $K$ ,

2. proportional der electromotorischen Kraft  $e'$ , welche bei der beschriebenen Anordnung auf fünf, zehn und zwanzig Bunsen'sche Elemente gebracht werden konnte.

Dass dies wirklich der Fall ist, geht aus folgender Tabelle hervor, in welcher unter  $a$  die nach dem Tangentengesetze reducirten Galvanometerausschläge verzeichnet sind. Nachdem die Kieselsäureschicht durch eine Kette von dreissig Bunsen'schen Elementen erzeugt worden war, wurden bei diesen Versuchen, wie man sieht, zwanzig Elemente von  $K$  fortgenommen und nach  $K'$  gebracht.

$e = 10$ B.			$e = 4$ B.		
$e'$	$a$	$a$ ber.	$e'$	$a$	$a$ ber.
20	194,0	—	20	194,2	—
10	95,4	97,0	10	95,9	97,1
5	47,9	48,5	5	48	48,5

Die Capacität zeigt sich unabhängig von  $e$  und bis auf 1—2 Proc. constant, wenn die Potentialdifferenz auf den Belegungen ( $e'$ ) von fünf bis zu zwanzig Bunsen'schen Elementen variirt wird (Columnne  $a$  ber.). Durch andere Ver-

suche (siehe § 10) habe ich die Constanz der Capacität bis zur Potentialdifferenz von ein B. bestätigt gefunden.

§ 7. Aus den Galvanometerausschlägen kann die entladene Electricitätsmenge  $Q$ , mithin auch die Capacität des Condensators in dem Falle, dass die Entladungszeit unendlich klein ist gegen die Schwingungsdauer des Galvanometermagnetes, nach folgender Formel berechnet werden:

$$(1) \quad Q = a \cdot c \cdot \frac{\Theta}{2\pi} \cdot k^{\frac{1}{\pi} \cdot \text{arc. tg.} \cdot \frac{\pi \log e}{\lambda}} = a \cdot c \cdot \vartheta,$$

wo  $c$  die einem Scalentheil Galvanometerablenkung entsprechende Stromintensität ist,  $\Theta$  die ganze Schwingungsdauer des ungedämpften Galvanometermagnetes,  $k$  das Dämpfungsverhältniss  $\lambda = \log k$  das logarithmische Decrement.  $\vartheta$  ist für das benutzte Galvanometer 0,765''.

Stellt man nun die Versuche des vorigen Paragraphen bei höheren Temperaturen an, so ist gewöhnlich ein schwacher Leitungsstrom vorhanden, dessen Intensität von der electromotorischen Kraft des Kreises abhängt. Die Ladungs- und Entladungsströme superponiren sich hier den Leitungsströmen; die Gleichgewichtslage des Magnetes ändert sich beim Niederdrücken oder Loslassen des Tasters um  $\alpha$  Scalentheile. Es kann indessen auch hier die entladene Electricitätsmenge  $Q$  nach der Formel (1) berechnet werden, wenn man für  $a$  setzt:

$$a^*(1 - 2q\varepsilon),$$

und dabei die Voraussetzung erfüllt ist, dass  $2q\varepsilon$  sehr klein ist. Hier bedeutet  $a^*$  den Ausschlag in Scalentheilen, welchen man beim Niederdrücken des Tasters erhält, gerechnet von der Gleichgewichtslage, welche sich nach dem Niederdrücken des Tasters herstellt:

$$2q\varepsilon = \frac{a}{a} \cdot \frac{\Theta}{\vartheta} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\frac{\lambda}{\pi \log e}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\lambda}{\pi \log e}\right)^2}}.$$

Für das benutzte Galvanometer ist:

$$2q\varepsilon = \frac{\alpha}{a} \cdot 0,42.$$

In der folgenden Tabelle ist für verschiedene Temperaturen der  $e' = 5$  B. entsprechende Werth von  $a^*(1 - 2q\varepsilon)$

unter der Rubrik  $a$  verzeichnet; es wurde jedesmal das Mittel aus den vom Ladungs- und Entladungsstrom gelieferten Werthen genommen, welche innerhalb der Beobachtungsfehler übereinstimmten.

$$e' = 5 \text{ B.}$$

$t$	299,4°	260°	223,7°	192,8°
$a$	48,6	49,1	47	44,5.

§ 8. Die Abnahme, welche  $a$  mit abnehmender Temperatur zeigt, kann daher rühren, dass bei den tieferen Temperaturen wegen des vergrösserten Widerstandes des Glases die Dauer der Ladungs- und Entladungsströme nicht unendlich klein gegen die Schwingungsdauer des Galvanometers gesetzt werden darf. In der That war bei 150° jene Dauer viel grösser, als die Schwingungsdauer, die Nadel blieb längere Zeit hindurch merklich abgelenkt,  $a$  zeigte sich selbstverständlich bedeutend verkleinert.

Berechnet man indessen den Verlauf der Ladungs- und Entladungsströme nach der Theorie, indem man als Widerstand des Glases den Widerstand der Glasmasse in Rechnung bringt, nämlich den Widerstand, welcher sich ergibt, wenn Electroden aus Natriumamalgam beim frischen Glase benutzt werden, so findet man, dass die beobachtete Abnahme von  $a$  sich keineswegs völlig erklären lässt. Der Verlauf der Ladungs- und Entladungsströme hängt bekanntlich ab von dem Widerstande  $w$  des Kreises, dem Potential desselben auf sich selbst  $P$  und der Capacität  $C$  des Condensators.  $P$  konnte bei diesen Versuchen auf  $3760 \cdot 10^6$  Cent. geschätzt werden,  $C$  auf  $\frac{1}{2}$  Mikrofarad,  $w$ , zusammengesetzt aus dem Widerstand der Glasmasse und dem des Galvanometers, war bei den vier Temperaturen bezüglich 3330, 6920, 30180, 96900 Ohms, dabei der Widerstand des Galvanometers 2390 S. E. Es ergibt sich daraus, dass bei 299,4° die Entladung eine oscillirende ist, bei den drei folgenden Temperaturen eine aperiodische.

Bei 192,8° ist der Widerstand der Glasmasse so gross, dass das Potential der Leitung auf sich selbst den Verlauf der Ströme nicht mehr merklich beeinflusst; hier ist die Intensität  $i$  des Entladungsstromes:



$$i = Q \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha t}, \text{ wo } \alpha = \frac{1}{Cw} = 18,9 \text{ in diesem Falle.}$$

Integrirt man nun die Galvanometergleichung:

$$\frac{d\psi^2}{dt^2} + 2\varepsilon \cdot \frac{d\psi}{dt} + n^2 \psi = \frac{n^2}{c} \cdot Q \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha t},$$

wo  $n$  die Schwingungszahl in der Zeit  $2\pi$  der ungedämpften Galvanometernadel,  $\psi$  die Galvanometerablenkung in reducirten Scalentheilen bedeutet, entwickelt das Integral unter der Voraussetzung, dass  $\varepsilon/\alpha$  und  $n/\alpha$  sehr klein gegen Eins sind, und bleibt bei Grössen zweiter Ordnung stehen, so findet man, dass  $Q$  nach Gleichung (1) berechnet werden kann, wenn man für  $a$  setzt:

$$a_0 = a \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{n^2}{\alpha^2} \right).$$

Hier bedeutet also  $a_0$  den Ausschlag, welchen man bei verschwindender Dauer des Entladungsstromes erhalten würde. Für das benutzte Galvanometer ist  $n = 2,05''$ ;  $\frac{1}{2} n^2 / \alpha^2$  in unserem Falle 0,0056; durch die endliche Dauer des Stromes würde  $a$  um 0,3 Einheiten verkleinert, während der Versuch eine Verkleinerung um 4,5 Einheiten ergab.

Es folgt hieraus, dass entweder mit sinkender Temperatur die Capacität sich ändert, oder dass der Widerstand des Glases nicht so in Rechnung gezogen werden darf, wie angenommen wurde. Das letztere halte ich für das Wahrscheinliche.

Jedenfalls kann man aus den Versuchen über die Aenderung der Capacität mit der Temperatur nichts entnehmen. Ich benutze daher zur Berechnung der Capacität nur die für die beiden höheren Temperaturen erhaltenen Zahlen, welche eine Aenderung mit der Temperatur nicht mehr zeigen, und setze demnach  $a = 48,9$ , d. i. gleich dem Mittelwerth für die beiden höheren Temperaturen. Es ist nun  $Q = C \cdot \varepsilon' = a \cdot c \cdot \mathcal{F}$ . Bringt die electromotorische Kraft  $e_1$ , wirkend in einem metallischen Kreise vom Widerstand  $w_1$ , die reducirte Galvanometerablenkung  $a_1$  hervor, so ist:

$$c = \frac{e_1}{a_1 w_1}, \text{ woraus } C = \frac{e_1}{\varepsilon'} \cdot \frac{a}{a_1} \cdot \frac{\mathcal{F}}{w_1}.$$

Ich finde so:

$$C = 0,56 \text{ Mikrofarad.}$$

Die von der Kieselsäureschicht bedeckte Glasoberfläche betrug 25,3 qcm, mithin ergibt sich die Capacität für das Quadratcentimeter  $C_1$ :

$$C_1 = 0,0221 \text{ Mikrofarad.}$$

§ 9. Ich verzeichne hierunter noch zwei ähnliche Versuchsreihen, die mit einem anderen Glase angestellt wurden, für das die Oberfläche der Schicht  $O = 26,1$  qcm, der Radius des Lumens  $r = 0,661$  cm, die Glasdicke  $\rho = 0,0314$  cm. Die Kieselsäureschicht war wieder durch eine Kette von 30 B. E. bei etwa  $300^\circ$  abgeschieden worden. Bei der ersten Versuchsreihe war  $e' = 5$  B., bei der zweiten  $e' = 10$  B., bei der ersten wurden beide Windungsreihen der Galvanometerrolle benutzt, es war  $c = 0,182$  M. A.,  $P = 3760 \cdot 10^6$  cm; bei der zweiten war nur eine Windungsreihe eingeschaltet,  $c$  war hier  $0,610$  M. A. und  $P$  auf  $1410 \cdot 10^6$  cm zu schätzen.<sup>1)</sup> Der Widerstand der Glasmasse war bei diesen und den folgenden Versuchen nur um wenige Procente von dem Widerstande des Glases 1 des § 5 verschieden.

Glas 2<sub>a</sub>.  $O = 26,1$  qcm.

1.		2.	
$t$	$a$	$t$	$a$
307,8	36,7	307,7	18,9
283,5	36,9	283,4	19,9
237,7	33,3	241,1	19,0
192,5	30,8	191,3	17,1

Setzt man bei 1  $a = 36,8$ , bei 2  $a = 19,4$  zwischen 283 und  $308^\circ$ , so ergibt sich aus 1  $C = 0,55$  M. F., aus 2  $C = 0,48$  M. F., im Mittel  $C = 0,52$  M. F. Da ferner  $O = 26,1$  qcm, so ist die Capacität per Quadratcentimeter  $C_1 = 0,0199$ .

§ 10. Bei allen beschriebenen Versuchen war die Kieselsäureschicht durch eine Kette von 30 B. E. erzeugt. Durch eine Kette von kleinerer electromotorischer Kraft muss in derselben Zeit eine dünnere Schicht abgeschieden,

1) Bei allen folgenden Versuchen hatte  $P$  diesen Werth.

folglich ein Condensator von grösserer Capacität erzeugt werden. Auch diese Folgerung habe ich durch den Versuch bestätigt gefunden. Aus demselben Glasrohr, von welchem das Rohr 2 des vorigen Paragraphen herrührte, wurden zwei Reagensgläser 2<sub>b</sub> und 2<sub>c</sub> gemacht und die Schicht unter denselben Umständen durch eine Kette von 15 B. E. erzeugt. Der Leitungsstrom wurde hier erst bei Temperaturen von 250° an hinreichend klein.

Glas 2 <sub>b</sub> .			Glas 2 <sub>c</sub> .				
$e = 4$ B. E. $c = 0,632$ M. A.			$e = 4$ B. E. $c = 0,630$ M. A.				
$O = 25,9$ qcm. $\rho = 0,0314$ .			$O = 28,1$ qcm. $\rho = 0,0314$ .				
$r = 0,698$ .			$r = 0,687$ cm.				
$t = 284,3^\circ$ .			$t = 284,3^\circ$ .		$t = 250,1^\circ$ .		
$e'$	$a$	$a$ ber.	$e'$	$a$	$a$ ber.	$a$	$a$ ber.
11	46,6	—	10	44,6	—	44,4	—
5	20,8	21,2	5	21,9	22,3	23,0	22,20
1	4,5	4,24	1	4,5	4,46	4,55	4,44

Für das Rohr 2<sub>b</sub> ergibt sich mit  $a = 4,23$  per Bunsen,  $C = 1,09$  M. F.,  $C_1 = 0,0421$ . Für das Rohr 2<sub>c</sub> mit  $a = 4,44$ ,  $C = 1,14$ ,  $C_1 = 0,0406$ .

Es ergibt sich also im Mittel die Capacität per Quadratcentimeter  $C_1$ , als

die Schicht durch 15 B. E., erzeugt wurde  $C_1 = 0,0414$   
 „ „ „ 30 B. E., „ „  $C_1 = 0,0210$ .

Die numerische Beziehung zwischen  $C_1$  und der electromotorischen Kraft der erzeugenden Kette zu liefern, beanspruchen diese Zahlen aus verschiedenen Gründen nicht. Diese Beziehung experimentell aufzusuchen, scheint kaum von Interesse. Setzt man die Temperatur und den specifischen Widerstand der Schicht constant (vgl. indessen § 16), so würde die Dicke der Schicht, nachdem der Strom eine sehr lange Zeit hindurch gewirkt hat, sich proportional ergeben der Quadratwurzel aus der electromotorischen Kraft multiplicirt mit der Zeit, während deren sie gewirkt hat; dagegen unabhängig von der Glasdicke.

§ 11. Bekanntlich ist:

$$C_1 = \frac{1}{\alpha^2} \cdot \frac{1}{4\pi d} \cdot D,$$

wo  $d$  die Dicke der Schicht,  $D$  ihre Dielectricitätsconstante,  $\alpha$  die Anzahl electrostatischer Einheiten der Electricitätsmenge in einer electromagnetischen Einheit bedeutet. Da  $D > 1$ , so ist:

$$d > \frac{1}{4\pi\alpha^2 \cdot C_1}.$$

Setzt man nach Maxwell<sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} \alpha &= 28,8 \text{ B. A. Ohms,} \\ &= 28,4^2) \text{ Ohms,} \end{aligned}$$

so findet man:

$$d > \frac{47,1 \text{ mm}}{10^6} \text{ oder } > \frac{23,9 \text{ mm}}{10^6},$$

je nachdem die Schicht durch 30 oder 15 B. E. gebildet wurde.

§ 12. Es ist von Interesse, die gefundenen Capacitäten der Kieselsäurecondensatoren zu vergleichen mit der Capacität von Electroden, welche galvanisch polarisirt werden.<sup>3)</sup> Varley<sup>4)</sup> findet die Capacität von Platinelectroden in angesäuertem Wasser für die Potentialdifferenz von 0,2 Volt zu 13,5 M. F. per Quadratcentimeter<sup>5)</sup>; die Capacität von 13,5 auf 31,4 M. F. wachsend, wenn die Potentialdifferenz von 0,2 auf 1,0 Volt gesteigert wird.

Blondlot<sup>6)</sup> findet in demselben Fall die Initialcapacität, d. i. die Capacität für unendlich kleine Potentialdifferenzen zu 3,88 — 15,54 M. F. per Quadratcentimeter.

Es ergibt sich also die Capacität der galvanischen Polarisation von Platinplatten in angesäuertem Wasser erstens

1) Maxwell, Treatise 2. p. 373.

2) Indem nach W. Siemens (Electrotechn. Zeitschr. 3. p. 415. 1882) 1 B. A. Ohm = 0,9885 Ohm.

3) Sei  $Q$  die Electricitätsmenge, welche einem Voltmeter mit zwei gleichen Electroden von der Gesamtoberfläche  $s$  zugeführt werden muss, damit in demselben die electromotorische Kraft  $e$  erzeugt wird, so ist  $Q/es$  die Capacität der Polarisation für die Flächeneinheit.

4) Varley, Phil. Trans 161. p. 136. 1871.

5) Nämlich 175 M. F. für den engl. Quadratzoll doppelter Platinoberfläche l. c.

6) Blondlot, Journ. de phys. (1) 10. p. 443. 1881. Beibl. 5. p. 536.

viel grösser als die Capacität der Kieselsäurecondensatoren; zweitens bedeutend veränderlicher mit der Potentialdifferenz, nämlich auf mehr als das Doppelte wachsend, wenn die Potentialdifferenz verfünffacht wird, während sie für die Kieselsäurecondensatoren sich constant erweist, wenn die Potentialdifferenz von 1 auf 20 gesteigert wird. Der letztere Unterschied ist besonders charakteristisch und zeigt nach meiner Ansicht deutlich, dass die galvanische Polarisation an den hier beschriebenen Erscheinungen keinen wesentlichen Antheil hat.

§ 13. Die abgeschiedene Kieselsäureschicht gibt sich noch in anderer Weise zu erkennen. Thüringer Glas entladet bekanntlich bei dem gewöhnlichen Feuchtigkeitsgehalt der Luft ein Goldblattelektroskop fast momentan durch oberflächliche Leitung, welche nach Faraday von der auf der alkalischen<sup>1)</sup> Glasoberfläche condensirten Luftfeuchtigkeit herrührt. Dieses oberflächliche Leitungsvermögen wird nun solchem Glase durch die Kieselsäureschicht zum grössten Theil entzogen und auch bei längerer Berührung das stark geladene Electroskop nicht mehr entladen, wennauch das Isolationsvermögen hinter dem des Paraffins zurücksteht.

[Anm. bei der Correctur. Der Unterschied in dem Isolationsvermögen zwischen dem isolirend gemachten und dem unveränderten Theil eines Glasrohres zeigt sich vor dem Electroskop am schlagendsten, wenn das Glas im kalten Zimmer Zimmer aufbewahrt wird.]

Da diese Methode, Glas isolirend zu machen, welche ich auf dünne und dicke Gläser anwendbar gefunden habe, möglicherweise in der Technik oder wenigstens bei der Construction electrometrischer Apparate Verwendung findet, so habe ich mich bemüht, die besten Bedingungen zu finden. Vorläufig kann ich folgendes Verfahren empfehlen.

Das mit einem passenden Kork versehene, gut gereinigte Glas wird dort, wo die Schicht abgeschieden werden soll, vor der nicht leuchtenden Glasbläserlampe erhitzt, bis eben die Flamme sich gelb zu färben beginnt, und noch warm in destillirtes Quecksilber eingesetzt, das in einem weiteren

1) Faraday, Phil. Trans. 1830. part. I. p. 49.

Glasrohr enthalten ist. Dieses Verfahren ist auch für die Versuche § 5—10 zu empfehlen, indem bei so präparirten Gläsern nach meinen Erfahrungen der Leitungsstrom möglichst klein wird. Nachdem eine passende Quecksilbermenge in das innere Glas eingefüllt ist, wird der Strom von funfzehn wenig gefüllten Bunsen'schen Elementen bei einer Temperatur von 300—320° von aussen nach innen je nach der Dicke der Gläser verschiedene Zeit lang durchgeleitet. Für dünne Gläser von  $\frac{1}{3}$  mm Wandstärke, wie sie zu den meisten der beschriebenen Versuche dienten, habe ich 15' hinreichend gefunden. Gläser von  $1\frac{3}{4}$  mm Wandstärke fand ich, nachdem  $1\frac{1}{2}$  Stunden hindurch der Strom gewirkt hatte, sehr gut isolirend. In allen Fällen ist es gut, vorher etwa  $\frac{1}{2}$ ' lang den Strom in entgegengesetzter Richtung hindurchzuschicken. Damit die Schicht das Glas möglichst gleichförmig überzieht, ist es gut, nach Stromschluss das innere Rohr mehrmals aus dem Quecksilber herauszuheben und wieder einzusetzen, um anhaftende Gasblasen zu entfernen. Man findet, dass zuerst dabei die Ablenkung eines eingeschalteten Galvanometers sich vergrössert, hernach nicht mehr. Ebenso ist es gut, mit dem Gefäss des in das innere Glas eingesetzten Thermometers an der inneren Glaswand mehrmals hin- und herzufahren. Das Quecksilber des äusseren Rohres wird wegen Oxydbildung vor jedem neuen Experiment durch einen Glastrichter filtrirt. Es ist endlich zu empfehlen, den Kork von dem am unteren Theile isolirend gemachten Rohr über den oberen Theil hin abzustreifen. Verfertigt man sich zwei äussere, mit Quecksilber gefüllte Röhren, so kann man ein Glas gleich nach dem anderen behandeln und in verhältnissmässig kleiner Zeit eine grössere Zahl von Röhren in dem § 1 beschriebenen Thermostaten isolirend machen.

§ 14. Endlich gibt die Schicht sich auch dem Auge zu erkennen, indem sie die Farben dünner Blättchen hervorbringt und je nach der Dicke der Schicht im reflectirten Licht bräunlich oder grünlich erscheint.

§ 15. Die Schicht haftet am Glase ausserordentlich fest. Weder durch Reiben mit Natriumamalgam, das ihre

Bildung verhindert, noch durch Eintauchen in heisse Kalilauge lässt sie sich entfernen. Erst durch längere Behandlung mit der letzteren wird sie beseitigt.

§ 16. Kehren wir noch einmal zurück zu dem Verhalten der Schicht bei höheren Temperaturen. Es ist schon im § 7 bemerkt worden, dass bei Temperaturen über 200° gewöhnlich ein schwacher constanter Leitungsstrom übrig bleibt. Derselbe kann mittelst eines hinreichend empfindlichen Galvanometers leicht beobachtet und seine Abhängigkeit von der electromotorischen Kraft der angewandten Kette bestimmt werden. Es ergibt sich dabei, dass die Intensität sehr viel schneller wächst, als die electromotorische Kraft der Kette. Von vielen Versuchen führe ich folgende an, in welchen  $e$  die electromotorische Kraft in B. E.,  $i$  die Stromintensität in Scalentheilen bedeutet.

1. Glas 2<sub>a</sub>.

Schicht hergestellt durch 30 B. E.  
Temp. 304,8°.  
 $c = 0,182$  M. A.

$e$	$i$	$\frac{e}{i}$
30	194,9	0,015
20	59,3	0,340
15	29	0,520

2. Glas 2<sub>b</sub>.

Schicht hergestellt durch 15 B. E.  
Temp. 318,5°.  
 $c = 0,632$  M. A.

$e$	$i$	$\frac{e}{i}$
5	7,6	0,66
9	20,5	0,44
15	70	0,21

Die electromotorische Kraft der Glaszelle bei gebildeter Schicht ist der Kraft der Kette entgegengerichtet und nach dem Electrometer auf etwa 0,17 Volt. zu veranschlagen, kann also die Resultate nicht erklären; dass diese electromotorische Kraft bei geschlossenem Strom erheblich grösser sei, ist nach § 12 unwahrscheinlich. Setzt man daher den Widerstand  $= e/i$ , so nimmt derselbe mit wachsender Stromintensität ab. Wahrscheinlich ist die vom Strom in der Schicht erzeugte Wärme die Ursache davon. Der Widerstand der Schicht ist nämlich von der Ordnung eines Megohm, in einem solchen aber bringt der schwache Strom von  $70 \times 0,632$  M. A. in einer Secunde eine Wärmemenge hervor, welche, der Schicht mitgetheilt, in ihr eine Temperaturerhöhung von 3° erzeugt, wenn man die Dicke der Schicht

zu  $100/10^6$  mm und ihre Dichte und spezifische Wärme gleich der des Quarzes veranschlagt. Für diese Erklärung spricht auch die Thatsache, dass bei Vergrößerung oder Verkleinerung der electromotorischen Kraft die definitiven Werthe der Stromintensität sich erst nach einiger Zeit herstellen.

§ 17. Bei dem Versuch des § 3, bei welchem der Strom durch Quecksilberelectroden dem Glase zugeführt wird, geht die Stromschwächung durch die Bildung der Kieselsäureschicht so schnell vor sich, dass eine quantitative Bestimmung des Resultates der Electrolyse nicht durchführbar ist. So war bei einer Kette von 30 B.-E., bei einer Temperatur von  $300^\circ$ , einer durchströmten Glasoberfläche von 26 qcm und einer Glasdicke von 0,031 cm die Stromintensität nach 3' auf 356 Mikroampères, nach 23' auf 204 gesunken. Daraus geht die Richtigkeit der obigen Behauptung hervor, wenn man erwägt, dass 1000 M.-A. nur 4 mg Silber in der Stunde abscheiden. Verhütet man indess nach § 4 die Bildung der Kieselsäureschicht, indem man Natriumamalgam ( $\frac{1}{2}$ —1 procentiges) als Anode anwendet, so erhält man unter den genannten Bedingungen andauernde Ströme von 0,06—0,08 Ampères, welche eine quantitative Bestimmung des Resultates der Electrolyse erlauben. Eine solche Bestimmung durchzuführen, schien mir schon deshalb von Interesse, weil meines Wissens noch für keinen festen Electrolyten eine vorliegt. Vor der Beschreibung der Versuche will ich noch erwähnen, dass Kaliumamalgam nicht die gleichen Dienste, wie Natriumamalgam leistet, wahrscheinlich deshalb, weil sich mit jenem als Anode verhältnissmässig schlecht leitendes Kaliglas bildet.

§ 18. Bei den Versuchen wurde die Glaszelle, indem  $\frac{1}{2}$ —1 procentiges Natriumamalgam aussen die Anode bildete, mit einem passenden Galvanometer und einem Poggen-dorff'schen Silbervoltmeter<sup>1)</sup> in den Kreis von 30 B.-E.

1) Anfänglich benutzte ich ein Kupfervoltmeter (Kupfer in Kupfervitriol als Kathode, Platin als Anode), das sich hernach bekannten Erfahrungen entsprechend (Wied. Galv. 2. p. 510) als ein unzuverlässiges Instrument erwies, nämlich in der Regel zu kleine Zahlen lieferte. Die besten Resultate habe ich unter Anwendung concentrirter Kupfervitriollösung und kleiner Oberfläche der Kathode erhalten. Unter Anwendung



eingeschaltet. Das benutzte Silbervoltmeter habe ich zum Ueberfluss mit einem Hofmann'schen Wasserstoffvoltmeter verglichen und die Angaben beider Instrumente bis auf weniger als  $\frac{1}{2}$  Proc. übereinstimmend gefunden. Das Natriumamalgam war, um es vor Oxydation zu schützen, mit einer Paraffinschicht bedeckt.

§ 19. Es fragt sich zuerst, ob durch die Electrolyse das Gewicht des Glases sich ändert. Um dies zu ermitteln, musste zuerst geprüft werden, ob Glasröhren, wenn sie wie bei den anzustellenden Versuchen in das mit Paraffin bedeckte Natriumamalgam eintauchen und, ohne vom Strom durchflossen zu werden, längere Zeit auf der Versuchstemperatur erhalten werden, eine Gewichtsänderung zeigen. Ein Rohr wurde so  $2\frac{1}{2}$  Stunden im Natriumamalgam auf  $300^{\circ}$  erhalten. Es wog vorher 11 g 9611, nachher 11 g 9603, zeigte also einen Gewichtsverlust von 1 mg. Ein anderes Rohr 2 Stunden lang ebenso behandelt, zeigte eine Gewichtsabnahme von 1 mg.

Es wurde nun durch fünf verschiedene Röhren mit demselben einprocentigen Natriumamalgam als Anode der Strom von 30 B.-E. bei  $300^{\circ}$  hindurchgeleitet und die Röhren vor und nach dem Versuch gewogen. Bei diesen Versuchen war in den Stromkreis anstatt des Silbervoltmeters ein Kupfervoltmeter eingeschaltet, da es sich hier, wie gleich ersichtlich sein wird, nicht um die Feststellung eines Aequivalenzverhältnisses handelte. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche.

Glas	Dauer des Versuches in Stunden	Aus- geschiedene Kupfermenge	Gewichts- abnahme des Glases
1	1	67 mg	3,1 mg
2	8	676 „	1,5 „
3	6	425 „	4,7 „
4	$6\frac{1}{2}$	481 „	6,6 „
5	4	28 „	4,8 „

eines Kupferdrahtes von 2 mm Dicke und 26 mm Länge als Kathode fand ich das Kupfervoltmeter um weniger als 1 Proc. vom Silbervoltmeter differierend bei einem Strom, der ungefähr 2 mg Kupfer in der Minute niederschlug. Ein Kupfervoltmeter dieser Art kann ich demnach da empfehlen, wo ein Silbervoltmeter nicht zur Hand ist.

Aus diesen Versuchen kann man schliessen, dass eine wesentliche Gewichtsänderung des Glases durch die Electrolyse nicht eintritt. Die dem electrolytischen Process unterworfenen Gläser waren vollkommen klar geblieben und zeigten selbst an der Oberfläche keine Spur von Corrosion, wenn das kathodische innere Quecksilber auch von einer Paraffinschicht bedeckt war.

Das kathodische Quecksilber zeigte nach dem Versuch starken Natriumgehalt. Hiernach schien der Vorgang der zu sein, dass an der Kathode Metall abgeschieden wurde, während das an der Anode frei gewordene Radical  $\text{SiO}_3$  Natrium aus dem Amalgam der Anode heranzog. Ist dies der Fall, so muss das Glas sammt seinem Inhalte eine Gewichtszunahme erleiden gleich der dem ausgeschiedenen Silber äquivalenten Natriummenge. Es ist dabei ganz gleichgültig, welches Metall an die Kathode abgegeben wird; vorausgesetzt ist nur, dass das an der Anode frei werdende  $\text{SiO}_3$  nur Natrium und kein anderes Metall aus der Anode heranzieht. Die Beschaffenheit des Natriumamalgams, das zu den folgenden Versuchen benutzt wurde, ist daher von Interesse. Es war ursprünglich  $\frac{1}{2}$  procentiges Amalgam, bereitet aus destillirtem, als chemisch rein zu bezeichnendem Quecksilber, und Natrium, das nach einer von meinem Collegen Prof. Baumann freundlichst ausgeführten Analyse 0,340 Proc. Kalium und 0,112 Proc. Calcium enthielt. Im Verlauf der Versuche wurde das Amalgam mehr und mehr erschöpft.

§ 20. Zu den Versuchen benutzte ich Apparate von folgender Einrichtung (Fig 7). An das der Electrolyse zu unterwerfende, dünnwandige Glasrohr  $AB$  ist ein dickwandigeres  $BC$  angeschmolzen und in dieses das Glas  $EFG$  eingeschmolzen, das aus einem engeren Theil  $EF$  und einem weiteren  $FG$  besteht. Der Raum zwischen  $FG$  und  $AB$  ist zum Theil mit dem kathodischen Quecksilber gefüllt, das durch den Ansatz  $T$  eingeführt wird, der Strom wird durch den eingeschmolzenen Platindraht  $P$  zugeleitet.  $T$  wird an die Quecksilberluftpumpe angesetzt, der Apparat im Vacuum ausgekocht und, nachdem trockne Luft bis zu  $\frac{1}{2}$  Atmosphären- druck eingelassen ist, bei  $t$  abgeschmolzen. Mittelst der

Ansätze *a* und Fadenschlinge wird der Apparat an der Wage aufgehängt. Durch diese Einrichtungen war erreicht, dass bei möglichst geringer Zerbrechlichkeit des Ganzen ein dünnwandiges Glasrohr dem Versuch unterworfen werden konnte, dass das Gewicht des zu wägenden Apparates nicht zu gross war, und dass in das Innere nur durch den Strom Materie gelangen konnte.

Mit drei verschiedenen derartigen Apparaten wurden folgende Versuche angestellt, zu denen eine Kette von 30 B.-E. angewandt wurde.

	App. 1	App. 2	App. 3
Dauer des Versuches . . . . .	4 Stund.	6 St. 17'	5 St. 44'
Temperatur . . . . .	288,4°	287,3°	292°
Gewichtszunahme des Silbervoltameters .	2,2907 g	2,4274 g	2,1741 g
Gewichtszunahme des Glasapparates . .	0,4846 „	0,5157 „	0,4623 „
Gewichtszunahme des Glasapparates ber.	0,4892 „	0,5184 „	0,4643 „

Die Dicke des durchströmten Glases betrug etwa 0,28 mm.

Wie man sieht, belaufen sich die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werthen bei den drei Versuchen bezüglich auf 1, 0,5, 0,4 Proc. des beobachteten Werthes, und zwar ergibt sich die beobachtete Gewichtszunahme immer kleiner, als die berechnete. Dies rührt von der kleinen Gewichtsabnahme her, welche das Glas im Natriumamalgam ohne Stromdurchgang erleidet (§ 19). Es empfiehlt sich daher, zu diesen Versuchen dünnwandige Gläser zu benutzen, bei welchen eine verhältnissmässig grosse Stromintensität erzielt und so die nöthige Dauer des Versuches verhältnissmässig klein wird.

§ 21. Ein Apparat 4 enthielt 58,2 g Quecksilber als Kathode. Durch Aufnahme von 55—56 csg Metall war das Quecksilber in Amalgam verwandelt worden, das bei Zimmertemperatur fest war. Auch das Quecksilber eines anderen Apparates habe ich durch den Strom, nachdem der letztere eine Gewichtszunahme von 655 mg hervorgebracht hatte, in solches Amalgam verwandelt.

§ 22. Wäre das anodische Amalgam reines Natriumamalgam, bliebe bei der Electrolyse das Gewicht des Glases

genau ungeändert, und entspräche die Gewichtszunahme des Apparates genau dem Na-Aequivalent des gleichzeitig ausgeschiedenen Silbers, so wäre daraus zu schliessen, dass an die Kathode nur Natrium abgegeben wird. Da die Voraussetzungen dieses Schlusses indessen nicht ganz zu treffen, so hat Hr. Prof. Baumann auf meine Bitte eine Analyse des durch die Electrolyse aus dem kathodischen Quecksilber entstandenen Amalgams für Apparat 2 ausgeführt. Er fand in dem Amalgam keine Spur von Calcium, 0,5173 g Na und 0,00358 g K, also 7 pro Mille Kalium. In einem anderen Apparat fand er in 0,572 g Metall 0,0035 g K, also 6 pro Mille Kalium.

Bekanntlich kann man im allgemeinen aus den an den Electroden auftretenden Zersetzungsproducten keinen sicheren Schluss darauf ziehen, wie der Strom einen gemischten Electrolyten durchfließt. In unserem Fall ist es aber wahrscheinlich, dass die in dem kathodischen Quecksilber vorgefundenen Metalle die primären Producte der Electrolyse seien. Denn wahrscheinlich theilt sich der Strom bei seinem Durchgang durch das Glas unter die verschiedenen im Glase enthaltenen kieselsauren Salze nach Maassgabe von deren Leitungsfähigkeit, durchfließt also vorzugsweise das gut leitende Natriumsalz.

Es scheint demnach der die Leitung bedingende Electrolyt im wesentlichen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  zu sein. Denken wir uns nun diesen Electrolyten im Glase ähnlich enthalten, wie ein Salz in seinem Lösungsmittel (§ 2), so ist die Electrolyse des Glases ganz analog der einer wässerigen Lösung von  $\text{AgNO}_3$ ; auch hier wird aus der Anode soviel Silber von dem Electrolyten herangezogen, als sich an der Kathode niederschlägt, auch hier bleibt folglich das Gewicht des Electrolyten ungeändert.

§ 23. Ich habe noch untersucht, ob die Eigenschaften des Glases durch die Electrolyse in irgend einer Weise verändert werden. Dass eine optische Veränderung bei makroskopischer Betrachtung nicht wahrzunehmen ist, wurde schon erwähnt (§ 19). Zu bemerken ist dabei, dass durch das Verweilen in dem Natriumamalgam die Oberfläche des Glases

ein etwas welliges Aussehen annimmt; dies findet aber statt, mag dabei ein Strom durch das Glas hindurchgegangen sein oder nicht.

Es hatte ferner Hr. Dr. Rüst dahier die Güte, Dünnschliffe von Ringen anzufertigen, welche zum Theil von der electrolysirten, zum Theil von der nicht electrolysirten Partie eines Glases herrührten. Sowohl im polarisirten wie im natürlichen Licht betrachtet erwies sich der Dünnschliff von innen nach aussen vollkommen homogen und durch die Electrolyse nicht verändert; dabei waren  $\frac{6}{7}$  des im Glase ursprünglich vorhandenen Natriums durch Natrium aus der Anode ersetzt.

§ 24. Das der Electrolyse unterworfenen Glas wird ferner an der Anodenseite nicht stärker durch siedendes Wasser angegriffen, als nicht electrolysirtes. So wurden vier in einen Kork eingesetzte Gläser bis zu derselben Höhe vier Stunden lang mit siedendem Wasser behandelt, zwei derselben waren nicht electrolysirt, zwei sechs bis sieben Stunden lang der Electrolyse unterworfen worden (es waren dies die Gläser Nr. 3 und 4 des § 19). Die beiden letzteren zeigten eine Gewichtsabnahme von 0,9 mg und 1,7 mg, die ersteren eine von 3,6 mg und 0,5 mg. Dieselben Gläser wurden  $\frac{5}{4}$  Stunden lang mit Kalilauge in der Siedehitze behandelt und über Nacht in der kalten Kalilauge gelassen. Der dadurch hervorbrachte Gewichtsverlust betrug für die electrolysirten Gläser 2,3 und 2,6, für die nicht electrolysirten 3,5 und 2,4 mg.

§ 25. Endlich habe ich untersucht, ob das Glas durch die Electrolyse eine Volumenänderung erfährt. In das zu electrolysirende Glasrohr *A*, Fig. 8, war ein zweites *I* eingeschmolzen, sodass ein Zwischenraum von etwa 1 mm zwischen den Gläsern blieb. Das erste Glas setzte sich in einen Ansatz *F* fort, der an seinem oberen Ende innen und aussen abgeschliffen war. Aussen konnte das innen abgeschliffene Gefäss *G* aufgesetzt, innen der capillar durchbohrte, aussen abgeschliffene Stopfen *S* eingesetzt werden. Mittelst des Gefässes *G* wurde der Apparat mit destillirtem Quecksilber gefüllt, das, während *G* mit der Quecksilberluftpumpe verbunden war, ausgekocht wurde. Der Apparat wurde sodann

in schmelzendes Eis gebracht, der Stöpsel *S* eingedrückt, sodass das Quecksilber mit dem Ende der capillaren Bohrung desselben abschnitt, und die Capacität *Q* in Quecksilbergewicht bei 0° durch Wägung bestimmt. Es ergab sich so *Q*:

anfänglich zu . . . . .	114,6892 g
nach 3¼ Stunden . . . . .	114,6670 „
nachdem der Apparat eine Stunde lang auf 310° er- hitzt war . . . . .	114,6760 „
nachdem durch das Glas <i>A</i> acht Stunden 40' lang der Strom von aussen nach innen durchgeleitet worden, wobei 470 mg Kupfer im eingeschalteten Voltameter niedergeschlagen waren . . . . .	114,6345 „

Alle angegebenen Zahlen sind die Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Versuchen.

Eine erhebliche Volumenänderung, resp. Fortschiebung der Glasmasse tritt nach diesen Versuchen durch die Electrolyse jedenfalls nicht ein; um eine sehr kleine Volumenänderung mit Sicherheit festzustellen, müsste man wegen der hier eingehenden bekannten Fehlerquellen sehr viele Versuche anstellen, was mir die Mühe nicht zu lohnen schien. Ob eine Fortschiebung des im Glase enthaltenen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  in der Glasmasse stattfindet, habe ich nicht zu ermitteln gewusst.

§ 26. Aus der Gesammtheit der über die Electrolyse des Glases angestellten Versuche scheint mir hervorzugehen, dass mit dem festen Glase bei der Electrolyse keine andere wesentliche Veränderung vor sich geht, als dass die in ihm enthaltenen Natriummoleküle durch andere ersetzt werden, ähnlich wie bei der metasomatischen Pseudomorphose.

Ich hatte etwas anderes erwartet: nämlich, dass, sowie Na an die Kathode,  $\text{SiO}_3$  an die Anode abgegeben würde und mit dem Natrium dieser  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bildete. Wäre aber der Vorgang dieser, so wäre zu erwarten gewesen, dass das  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  entweder in der Anode sich vorfände, oder, falls es am Glase haftete, eine Hülle von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  um dasselbe gebildet hätte. Eine solche Hülle würde im Wasser leicht löslich sein und sich möglicherweise im Querschnitt unter dem Mikroskop durch ein verändertes Gefüge gegen die übrige Glasmasse abheben. Die mitgetheilten Versuche (§ 23

und 24) deuten demnach auf die Bildung einer solchen Hülle nicht hin. Eine solche Hülle würde sich nur in dem Falle nicht bilden, wenn bei der Wanderung der Ionen das Anion ( $\text{SiO}_3$ ) fest stehen bliebe und allein das Kation, nämlich das Natrium, durch das Glas hindurchwanderte; wenn also beim Glase das Anion im Verhältniss zum Kation ausserordentlich schwer beweglich wäre.

Diese Auffassung, von der ich nicht behaupten will, dass sie aus den Thatsachen mit Nothwendigkeit hervorgeht, scheint mir mit den allgemeinen Vorstellungen über die Wanderung der Ionen wohl vereinbar zu sein und andererseits alle über die Electrolyse des Glases beschriebenen Thatsachen zu erklären.

Die Bildung des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  an der Anode ist jedenfalls kein secundärer, sondern ein mit dem Strom direct zusammenhängender Vorgang. Denn der Durchgang des Stromes durch die Zelle Na-Amalgam | Glas | Na-Amalgam ist ein umkehrbarer Vorgang; in einem solchen Fall tritt aber nach Hrn. v. Helmholtz<sup>1)</sup> ein bestimmter Theil der chemischen Arbeit an den Electroden als electromotorische Kraft auf.<sup>2)</sup> Den Unterschied eines solchen Falles von dem Fall secundärer chemischer Action an den Electroden sehe ich darin, dass bei jenem die Bewegung der Theilchen beim chemischen Process eine bestimmte mit der Stromrichtung zusammenhängende Richtung hat, bei diesem nicht. Eine ähnliche Ansicht ist schon von Faraday<sup>3)</sup> ausgesprochen worden. Es würden nach dieser Auffassung die Natriummolecüle der Anode bei ihrem Eintritt in das Glas sich ebenso regelmässig, d. h. in einer bestimmten mit der Stromrichtung zusammenhängenden Richtung bewegen, wie die im Glase wandernden Natriummolecüle; die electrolytische Leitung

1) v. Helmholtz, *Wissensch. Abh.* 2. p. 961.

2) Dieser Theil hängt nach Hrn. v. Helmholtz von der Beziehung der electromotorischen Kraft zur Temperatur ab. Die letztere Beziehung für die genannte Zelle innerhalb weiter Temperaturgrenzen festzustellen, ist im hiesigen Laboratorium Hr. Seidel beschäftigt.

3) Faraday, *Exp. research.* 1. § 947 u. § 962—64.

würde in diesem Fall nicht nur durch Bewegung der wägbaren Theilmolecüle des Electrolyten, sondern auch durch Bewegung wägbarer Theilchen der Anode vermittelt. Diese Auffassung rückt für mich die Thatsache, dass das Glas bei der Electrolyse völlig klar bleibt — eine Thatsache, die mich zuerst befremdete — dem Verständniss näher.

§ 27. Die in diesem Aufsatz beschriebenen Thatsachen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Bei der Electrolyse des auf etwa 300° erhitzten Kalk-Natronglases zwischen Quecksilberelectroden scheidet sich auf der Anodenseite des Glases eine schlecht leitende Kieselsäureschicht ab, welche die Intensität des Stromes in kurzer Zeit auf einen kleinen Theil ihres ursprünglichen Werthes reducirt. Diese Schicht hat eine grössere oder kleinere Dicke, je nachdem eine grössere oder kleinere electromotorische Kraft bestimmte Zeit hindurch im Kreise gewirkt hat. Sie gibt sich dem Auge durch die Farben dünner Blättchen zu erkennen, reducirt in der Kälte die Oberflächenleitung des Glases auf einen äusserst kleinen Bruchtheil ihres Werthes und wirkt in der Hitze, wenn die Glasmasse leitend ist, wie das Dielectricum eines Condensators, dessen Belegungen die leitende Glasmasse und das Quecksilber der Anode repräsentiren. Die Capacität dieses Condensators ergab sich unabhängig von der Potentialdifferenz der Belegungen, wenn dieselbe zwischen 1 und 20 B.-E. variirte, ferner für das Quadratcentimeter bei den benutzten Gläsern, je nachdem die Schicht durch eine Kette von 30 oder 15 mehrere Stunden lang wirkenden Bunsen'schen Elementen bei 300° erzeugt war, zu 0,021 oder 0,041 Mikrofarad.

Die Bildung dieser Schicht und damit die Stromschwächung wird vermieden, wenn man Natriumamalgam als Anode verwendet; das Resultat der Electrolyse kann dann quantitativ festgestellt werden. Bei dieser wird dieselbe Natriummenge an die Kathode abgegeben und von der Anode aufgenommen, sodass das Gewicht des Glases sich nicht ändert; jene Natriummenge ist chemisch äquivalent der Silbermenge, welche im eingeschalteten Silbervoltmeter gleichzeitig nieder-



geschlagen wird. Das Glas bleibt bei der Electrolyse vollkommen klar, und es ergaben sich überhaupt alle untersuchten Eigenschaften des Glases durch die Electrolyse nicht merklich geändert.

Freiburg i. B., im Januar 1884.

## VI. *Ueber die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für Electrolyte; von Emil Cohn.*

### Einleitung.

Mit den mannigfaltigsten Hilfsmitteln und in den verschiedensten Richtungen hat man stets auf's neue versucht, Grenzen für die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes aufzufinden. Die grosse Zahl der hierauf zielenden Untersuchungen scheidet sich leicht in wenige Gruppen.

1) Das Ohm'sche Gesetz negirt eine Trägheit dessen, was im electricischen Strome bewegt wird; es setzt die Intensität des Stromes in jedem Moment proportional der in diesem Moment wirkenden electromotorischen Kraft. In dieser Richtung erleidet das Gesetz für Ströme von veränderlicher Intensität zwei scheinbare Ausnahmen. Beschränken wir uns auf einen linearen unverzweigten Stromkreis, so gilt das Gesetz nicht mehr, sofern dem Leiter oder einzelnen Theilen desselben eine merkliche electrostatische Capacität zukommt. Wir haben dann, um mit der Erfahrung in Uebereinstimmung zu bleiben, neue electromotorische Kräfte einzuführen, die nicht den augenblicklichen Stromintensitäten, sondern den Zeitintegralen derselben proportional sind. Diese Verhältnisse finden ihren einfachsten Ausdruck in der Faraday'schen Anschauung, nach welcher die Ladung der Oberfläche eines Leiters nur eine besondere Form der Strömung — die „electricische Verschiebung“ durch das Dielectricum hindurch — ist. Wir haben dann eben keinen einfachen Stromkreis, sondern eine Verzweigung vor uns.