

II. *Experimentelle Untersuchung eines Falles der Arbeitsleistung des galvanischen Stromes; von R. Colley in Moskau.*

Bevor ich den Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit berühre, sey es mir erlaubt einige, zum Theil bekannte, allgemeine Betrachtungen über die Arbeitsleistungen des Stromes vorausszuschicken. Die theoretischen Principien, welche meiner Untersuchung zu Grunde liegen, gehen als specieller Fall aus diesen allgemeineren Betrachtungen hervor.

Die Quantität der Energie, welche in irgend einer bestimmten galvanischen Combination, z. B. im Daniell'schen Elemente, bei Auflösung von 1 Grm. Zink frei wird, ist bei gegebenen Bedingungen der Temperatur und des Druckes eine constante Gröfse. Sie ist das mechanische Aequivalent der chemischen Processe, welche in der Kette vorgehen, und ist die algebraische Summe aller derjenigen Quantitäten von Energie, welche bei jeder einzelnen Reaction frei werden. Sie ist von der Zeit, welche zur Auflösung des Zinkes erforderlich war, unabhängig. Verbinden wir die Pole der Batterie durch einen Draht, so delocalisiren wir nur so zu sagen das Auftreten der Energie. Voraussetzend z. B., daß der Strom keine äußere mechanische Arbeit verrichte, bemerken wir, daß die Wärme, anstatt nur an der Stelle hervorzutreten, wo die Reaction vorgeht, sich über den ganzen Stromkreis verbreitet, und nach dem bekannten Joule'schen Gesetze in den einzelnen Theilen desselben in einer, dem Widerstande der letzteren proportionalen Quantität zum Vorschein kommt.

Nennen wir K die Quantität der Energie, welche sich im Daniell'schen Elemente durch die Auflösung von 1 Grm. Zink entwickelt, Q die Quantität der Wärme, welche in einer Zeiteinheit im ganzen Stromkreise frei

wird, wenn der Strom keine äußere Arbeit leistet, Q' die entsprechende Quantität, wenn der Strom Arbeit verrichtet, q die Größe dieser Arbeit in der Zeiteinheit ¹⁾, T und T' die Zeiten, welche in beiden Fällen zur Auflösung von 1 Grm. Zink erfordert werden; wir erhalten sodann:

$$\text{ohne Arbeitsleistung} \quad K = QT \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$\text{mit Arbeitsleistung} \quad K = Q'T' + qT' \quad . \quad (2).$$

Die zweite dieser Gleichungen findet z. B. in dem Falle Anwendung, wenn der Strom einen elektromagnetischen Motor bewegt. Die erste, wenn die Bewegung des letzteren durch ein mechanisches Hinderniß aufgehalten ist. Die Größen Q und Q' sind uns durch das Joule'sche Gesetz $Q = \frac{E^2}{R}$ gegeben, wo E die elektromotorische Kraft der Kette, R der gesammte Widerstand des Schließungskreises ist.

Die Veränderung von Q in Q' , einzig in Folge dessen, daß der Strom Arbeit zu leisten beginnt, kann nur von der Veränderung von E oder R abhängen. Es ist leicht sich zu überzeugen, daß letztere Annahme zu einem Absurd führt ²⁾. Man nehme an, daß die stets eintretende Schwächung des Stromes, wenn derselbe Arbeit leistet, von der Vergrößerung des gesammten Widerstandes des Stromkreises um eine gewisse Größe r abhängig sey; wir haben sodann aus den Gleichungen (1) und (2)

$$K = \frac{E^2}{R} \cdot T = \frac{E^2}{R+r} T' + qT'.$$

Wir haben aber $\frac{E}{R} T = \frac{E}{R+r} T'$; oder wenn wir durch J und J' die entsprechenden Stromstärken bezeichnen, $JT = J'T'$. Dies ist nichts anderes, als das Faraday'sche Gesetz in etwas veränderter Form, nämlich daß die zur

1) Die Größen Q , Q' und q sind selbstverständlich in denselben Einheiten ausgedrückt, nämlich in absoluten Einheiten der Arbeit.

2) Auf diesen Umstand hat, so viel mir bekannt, zuerst Edlund aufmerksam gemacht (Pogg. Ann. Bd. 131, S. 592). Seine Argumentation ist, wenngleich nicht in mathematischer Form entwickelt, völlig überzeugend.

Auflösung von 1 Grm. Zink erforderlichen Zeiten den Stromstärken umgekehrt proportional sind. Nach Division der Gleichung durch $\frac{E}{R} T$, erhalten wir

$$E = E + q \cdot \frac{R + r}{E}.$$

Diese Gleichung ist unmöglich, wenn q nicht Null ist, was aber unserer Annahme widerspricht.

Es bleibt folglich nur die zweite Annahme übrig, nämlich, daß die Schwächung des Stromes, wenn er Arbeit leistet, durch das Auftreten einer neuen, der Batteriekraft entgegengesetzten elektromotorischen Kraft in dem Stromkreise erzeugt wird. Diese Annahme bestätigt sich in allen bis jetzt untersuchten Fällen. So werden z. B. im Falle eines elektromagnetischen Motors durch die Bewegung des Ankers, wie bekannt, im Schließungskreise Ströme inducirt, welche immer dem Batteriestrom entgegengesetzt sind. Dasselbe bemerken wir auch, wenn der Strom Arbeitsleistung in der Form von Zerspaltung chemischer Moleküle vollbringt, z. B. wenn er Wasser in einem Voltameter zersetzt; hierbei kommt die elektromotorische Kraft der sogenannten Polarisirung der Elektroden zum Vorschein, welche den Batteriestrom schwächt, usw. Benennen wir mit e diese, der Batteriekraft E entgegengesetzte, elektromotorische Kraft. Es nehmen dann die Gleichungen (1) und (2) folgende Gestalt an:

$$K = \frac{E^2}{R} \cdot T = \frac{(E - e)^2}{R} T + q T.$$

Wir haben jedoch auch hier $\frac{E}{R} T = \frac{E - e}{R} T$ nach dem Faraday'schen Gesetze. Nach Division der Gleichung durch $\frac{E}{R} T$, erhalten wir

$$q = \frac{e(E - e)}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Diese Gleichung ist äußerst wichtig, denn sie erlaubt

uns eine der Gröſſen q oder e zu berechnen, wenn die andere gegeben ist ¹⁾).

Sie kann noch in folgenden Formen geschrieben werden.

Es sey $\frac{e}{R} = i$, wir erhalten dann:

$$q = i (J - i) \cdot R \quad . \quad . \quad . \quad (3a).$$

Die Gröſſe $Q = \frac{E^2}{R}$ einführend, kann man ihr auch diesen Ausdruck geben:

$$\frac{q}{Q} = \frac{e}{E} - \frac{e^2}{E^2} \quad . \quad . \quad . \quad (3b).$$

Und schließſich kann man $\frac{QT}{qT} = \frac{e}{E} - \frac{e^2}{E^2}$ schreiben. Aber QT ist $= K$; bezeichnen wir mit $k = qT'$ die Quantität der äußeren Arbeit des Stromes während der Auflösung von 1 Grm. Zink und benutzen wir das Verhältniß $T = T' \cdot \frac{E - e}{E}$, so erhalten wir schließſich

$$\frac{e}{E} = \frac{k}{K} \quad . \quad . \quad . \quad (3c).$$

Im Vorhergehenden haben wir angenommen, daß die Gröſſe der Arbeit q constant sey; ist sie mit der Zeit veränderlich, so müssen unsere Betrachtungen auf das Zeitelement bezogen werden. Es ist dann leicht, die entsprechenden Differentialgleichungen zu erhalten. Für unseren Zweck ist die Betrachtung des soeben auseinander-gesetzten einfachsten Falles genügend.

Wenn wir, anstatt Arbeit durch den Strom zu verrichten, das Experiment so ordneten, daß eine äußere Arbeit zur Verstärkung des Stromes verwendet wäre, so müssen in obiger Gleichung die Zeichen von q und e ver-

1) Es ist mir nicht bekannt, wer zuerst auf die Existenz dieser Correlation zwischen den Gröſſen q und e aufmerksam gemacht hat. In Anwendung auf specielle Fälle findet man diese Gleichung schon bei Koosen (Pogg. Ann. Bd. 91, S. 525, 1845) und bei Clausius (Bibliothèque Univ. de Genève, T. 36, p. 119, Jahrg. 1857. Siehe auch Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie II, S. 222).

ändert werden und die Gleichung (3) sich in folgende umgestalten:

$$q = \frac{e(E+e)}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Dies trifft z. B. ein, wenn wir den Anker des elektromagnetischen Motors durch äußere Anstrengung in einer Richtung drehen, welche derjenigen Bewegung, die er durch die Einwirkung des Stromes erhält, entgegengesetzt ist.

Die Gleichung (3) hat eine ganz allgemeine Bedeutung und wird in allen Fällen angewandt, wo der Strom Arbeit verrichtet. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war: diese Gleichung auf eine bis jetzt unerforschte Erscheinung anzuwenden und die Existenz der elektromotorischen Kraft e experimentell zu bestätigen, welche letztere im gegenwärtigen Falle zu keiner Kategorie der bis jetzt bekannten elektromotorischen Kräfte gehört, und als eine elektromotorische Kraft neuer Art betrachtet werden muß.

Stellen wir uns folgendes Experiment vor: der Strom eines Daniell'schen Elementes gehe durch eine senkrechte, 1 Meter hohe, Colonne einer Auflösung von irgend einem Salze, z. B. von salpetersaurem Silber, wobei er in die Flüssigkeit durch silberne Elektroden ein- und austritt; zugleich gehe er noch durch ein Galvanometer.

Nehmen wir an, daß der Strom während des Zeitraumes, der zur Auflösung von 1 Grm. Zink in der Kette erforderlich ist, durch den Apparat gehe.

Nach dem Faraday'schen Gesetze löst sich in demselben Zeitintervall auf einer der Elektroden eine äquivalente Menge Silber auf und eine gleiche Quantität setzt sich auf der anderen ab. Wenn der Strom in der Flüssigkeit hinaufsteigt, hebt er dieses Silber, die Schwere desselben überwindend, 1 Meter hoch. Er verrichtet folglich mechanische Arbeit im eigenen Sinne des Wortes. Bei entgegengesetzter Richtung des Stromes sinkt dieselbe Quantität Silber von der Höhe eines Meters herab. Wir haben also in diesem Falle eine, der ersten nach abso-

luter Gröfse gleiche, aber dem Zeichen nach entgegengesetzte Arbeit. Freilich findet gleichzeitig mit der Ueberführung des Silbers eine Ueberführung in entgegengesetzter Richtung derjenigen Atomgruppe statt, welche in dem Salze mit dem Silber verbunden war, was eine von der ersten zu subtrahirende Arbeit ergiebt. Diese Erscheinung offenbart sich dadurch, daß sich die Concentration der Lösung in der Nähe der Elektroden verändert; diese Arbeit ist jedoch, wie wir später sehen werden, in der großen Mehrzahl der Fälle geringer als die der Metallüberführung, so daß ein Ueberschuß zu Gunsten der letzteren bleibt. Die Flüssigkeit, welche nicht in unmittelbarer Nähe der Elektroden war, bleibt ohne alle Veränderung.

Das soeben Gesagte ist ganz unabhängig von dem inneren Wesen der molecularen Prozesse, welche bei der Elektrolyse vorgehen. Die Gröfse der Arbeit wird nur durch das Endresultat der Ueberführung der Materie bestimmt. Der Umstand, daß sich vielleicht auf die obere Elektrode nicht dasjenige Silber absetzt, welches sich auf der unteren auflöste, hat hier gar keine Bedeutung. Wir wollen dies durch ein anschauliches Beispiel erläutern. Stellen wir uns eine senkrechte Stange vor, an welcher auf den Höhen von 0^m, 1^m, 2^m . . . 10^m, Haken angebracht sind; auf den Haken 0, 1, 2 . . . 9 hängen je 1 Kilogramm. Wenn wir vom Haken 0 1 Kilogramm auf 10 übertragen, so verrichten wir eine Arbeit von 10 Kilogrammetern; dieselbe Arbeit wird auch verrichtet, wenn 9 auf 10, 8 auf 9 . . . 0 auf 1 gehängt wird. Es ist leicht zu ersehen, daß, wie man auch die Lasten auf den Haken herumsetzt, wenn das Endresultat dasselbe ist, auch die algebraische Summe aller Arbeiten 10 Kilogrammetern gleich bleibt.

Folglich unterscheidet sich der in Rede stehende Fall in nichts von allen übrigen Fällen von Arbeitsleistung des Stromes. Auch hier kann die Arbeit nur auf Kosten der durch den Strom entwickelten Wärme vor sich gehen, welche ihrerseits nur durch das Erscheinen im Stromkreise

einer, der Batterie entgegengesetzten, elektromotorischen Kraft abnehmen kann. Nennen wir diese elektromotorische Kraft e_h . Für den Fall, daß der Strom in der Flüssigkeitscolumnie niedersteigt, hat e_h dasselbe Vorzeichen wie die elektromotorische Kraft der Batterie. Aus dem Gesagten folgt, daß, wenn alle übrigen Versuchsbedingungen gleich bleiben, der in der Flüssigkeit aufsteigende Strom schwächer als der niedersteigende seyn muß, denn in einem Schließungskreise gleichen Widerstandes ist im ersten Falle die elektromotorische Kraft $E - e_h$, im zweiten aber $E + e_h$ thätig.

Berechnen wir jetzt, die Gleichung (3c) benutzend, die Größe dieser elektromotorischen Kraft e_h für eine 1 Meter hohe Columnie von salpetersaurem Silber, indem wir durch E_D die elektromotorische Kraft von 1 Daniell bezeichnen. Der Einfachheit wegen wollen wir die Arbeit bei der Ueberführung der mit dem Metall verbundenen Säuregruppe für den Augenblick ignoriren und erst später in Betracht ziehen. Da die Gleichung (3c) nur die Verhältnisse von Größen enthält, so sind die Einheiten, in welchen diese Größen ausgedrückt werden, ganz willkürlich. In Wärmeinheiten ausgedrückt, ist K die Wärmemenge, welche 1 Grm. Zink bei Ausscheidung einer aequivalenten Menge Kupfer aus einer Lösung von Kupfervitriol entwickelt.

Nach Favre und Silbermann¹⁾ ist $K = 0,714$ Calorien. Um k zu berechnen, müssen wir in Betracht nehmen, daß die einem Grm. Zink aequivalente Menge Silber $\frac{2 \cdot 108}{65} = 3,324$ Grm. ist. Bei der Hebung dieses Silbers ein Meter hoch, wird also eine Arbeit von 0,003324 Kilogrammometer verrichtet. Um diese Arbeit in denselben Einheiten wie K auszudrücken, müssen wir sie noch durch 425 (das mechanische Wärmeäquivalent) dividiren. Aus der Gleichung $e_h = \frac{k}{K} E_D$ erhalten wir $e_h = \frac{0,003324}{425 \cdot 0,714} \cdot E_D$
oder $e_h = 0,00001095$ Daniell.

1) Pouillet-Müller's Lehrbuch der Physik, 7. Aufl. II, S. 380.

Die Correction bezüglich der Arbeit bei der Ueberführung der Atomgruppe, die mit dem Metalle verbunden ist, kann aus den Versuchen über die sogenannte „Wanderung der Ionen“ berechnet werden. Hittorf's Arbeiten haben uns mit einer grossen Anzahl Zahlenwerthe für diesen Gegenstand versehen¹⁾.

Die Ueberführung der Materie bei der Elektrolyse kann auf verschiedene Art vor sich gehen. *A priori* läßt sich darüber nichts bestimmen, es kann dies nur auf experimentellem Wege ermittelt werden. Stellen wir uns vor, daß auf der positiven Elektrode sich ein Molecül Silber auflöse, und daß sich eben so viel an der negativen absetze, die Flüssigkeit jedoch unverändert bleibe, so daß durch ein, irgend wo in derselben angebrachtes Diaphragma ein Molecül Silber nur so zu sagen von dem positiven zum negativen Pol übergehe, die Gruppe NO_3 jedoch ihren Platz nicht ändere. Wir können uns auch vorstellen, daß auf jedes, durch das Diaphragma gehende Molecül Silber ein, in entgegengesetzter Richtung durchgehendes Molecül NO_3 komme, was sich durch Verminderung der Concentration der Lösung am negativen Pole und Vergrößerung derselben am positiven offenbart; denn sofort entsteht aus der Gruppe NO_3 das frühere Salz durch Auflösung des Stoffes der Elektrode. Schliesslich kann diese Wanderung der Materie auch in beliebiger anderer Proportion vor sich gehen, so können z. B. auf jedes Molecül Silber zwei Molecüle NO_3 durchgehen. Folgendes Schema erläutert diese drei Fälle. Die senkrechte Linie stellt das Diaphragma vor.

1) Hittorf, Pogg. Ann. Bd. 89, 98, 106, 108. Auch Wiedemann, Galv. I, S. 555 (2. Aufl.).

	I.		II.		III.	
Vor der Elektrolyse	AgNO ₃	AgNO ₃	AgNO ₃	AgNO ₃	2 AgNO ₃	2 AgNO ₃
Nach der Elektrolyse	AgNO ₃ Ag	NO ₃	2 Ag	2 NO ₃	3 Ag	Ag NO ₃ 3 NO ₃
Nach der Wiederherstellung des Salzes	AgNO ₃ Ag	Ag NO ₃	2 Ag	2 Ag NO ₃	3 Ag	4 Ag NO ₃

Die gesammte Quantität des freien, sowie des aufgelösten Silbers nach der Elektrolyse, erweist sich jedes Mal im Ueberschusse links von dem Diaphragma um 1 Aequivalent; die überschüssigen Quantitäten NO₃ rechts sind resp. 0, 1, 2. Jedoch sind die durch den Apparat gegangenen Elektricitätsmengen in den drei Fällen ungleich. Sie werden durch die Quantitäten des niedergeschlagenen Silbers gemessen, welche resp. den Zahlen 1, 2, 3 proportional sind. Wenn wir die genannten Ueberschüsse auf die Elektricitätsmenge beziehen, welche 1 Aequivalent Silber niederschlägt, so erhalten wir:

	I.	II.	III.
Ueberschüsse des Silbers am } negativen Pol	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$
Ueberschüsse der Gruppe NO ₃ } an dem positiven Pol	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$

Ueberhaupt, wenn der Metallüberschuß auf dem einen Pole = $\frac{1}{n}$ Aequivalent ist, so ist der Ueberschuß der Säuregruppe auf dem entgegengesetzten Pole = $1 - \frac{1}{n}$.

Die Ermittlung dieser Größen $\frac{1}{n}$ für verschiedene Körper war der Hauptgegenstand von Hittorf's Unter-

suchungen. Es ergab sich, daß sie keinem einfachen Gesetze folgen und nur die Bedeutung empirischer Coëfficienten haben. Jedes Salz hat seinen eigenen Coëfficienten, welcher sich mit der Concentration und vielleicht der Temperatur der Lösung in nur sehr geringem Maasse verändert. Für eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber (1 Theil Salz auf 2,72 Theile Wasser) ist $\frac{1}{n} = 0,522$.

Es ist leicht zu begreifen, in welchem Zusammenhange die beschriebenen Erscheinungen mit der Arbeit der Schwerkraft stehen, wenn die Flüssigkeitscolumn senkrecht ist. Für den Fall II ist bei gleicher Quantität der Molecüle des Metalls und der Säuregruppe, welche gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung übergeführt werden, die Größe der Arbeit dem Gewichte der Molecüle direct proportional. In dem III. und ähnlichen Fällen verhält sich die Quantität der übergetragenen Molecüle der Säuregruppe zu der

Quantität der Metallmolecüle wie $\frac{1 - \frac{1}{n}}{\frac{1}{n}} = n - 1$; demzu-

folge muß die Arbeit der Ueberführung der Säuregruppe noch mit diesem Factor multiplicirt werden.

Das Gewicht der Gruppe NO_3 für salpetersaures Silber ist: $\text{N} = 14,3$, $\text{O} = 48$, zusammen 62; folglich beträgt es vom Gewichte des Silbers $\frac{62}{108}$ Theile. Aus $\frac{1}{n} = 0,522$ finden wir, daß der Factor $n - 1$ für dieses Salz: 0,9156 ist. Folglich beträgt die Arbeit der Ueberführung der Säuregruppe $0,9156 \cdot \frac{62}{108}$ oder 0,5257 der Arbeit der Silberüberführung, d. i. etwas über die Hälfte. Diese Arbeit muß von letzterer subtrahirt werden. Schließlich ist also der Gesamtbetrag der Arbeit der Ueberführung der Materie bei der Elektrolyse des Silbersalzes $1 - 0,5257 = 0,4743$ der Arbeit der eigentlichen Metallüberführung, welche wir bei Berechnung der elektromotorischen Kraft e ,

allein in Betracht gezogen haben. Da die Kraft e_a der Arbeit proportional ist, so muß man, um ihren wahren Werth zu finden, die oben erhaltene GröÙe $e_a = 0,00001095$ mit 0,4743 multipliciren. Nach dieser Correction erhalten wir:

$$e_a = 0,000005195.$$

Dies ist die wahre GröÙe der gesuchten elektromotorischen Kraft.

Bei einigen von Hittorf untersuchten Salzen, wie z. B. Iod - Zink und Iod - Cadmium, ist der Coëfficient für Iod größer, als der Coëfficient der entsprechenden Metalle, ja selbst größer als die Einheit. Daraus folgt, daß die Arbeit bei der Ueberführung des Iods größer ist, als die Arbeit der Metallüberführung und daß folglich die elektromotorische Kraft e_a das entgegengesetzte Vorzeichen haben muß. Wir brauchen uns nicht auf die Discussion der Gründe dieser scheinbaren Anomalien einzulassen¹⁾. Wir haben soeben gesehen, daß das Vorzeichen und die GröÙe der Arbeit sowie der elektromotorischen Kraft e_a nur durch das Endresultat der Ueberführung der Materie bedingt wird und von jeder Hypothese über das innere Wesen der Elektrolyse durchaus unabhängig ist.

Aus der oben angeführten Gleichung (3) läßt sich folgender für den Experimentator sehr unerfreulicher Schluß ziehen: nämlich daß e_a eine constante GröÙe für eine gegebene Flüssigkeitscolonne ist, und nicht mit der Stromstärke der Batterie oder mit der Arbeit q zunimmt. Letztere ist in der That der Stromstärke proportional; den Coëfficient der Proportionalität mit A bezeichnend, haben wir $q = A \frac{E - e_a}{R}$. Da aber $Q = \frac{E^2}{R}$, so erhalten wir laut Gleichung (3b) $e_a = A = \text{const.}$ Folglich ist die oben erhaltene GröÙe für das salpeters. Silber $e_a = 0,000005195$ eine absolute, nur durch die Höhe der Flüssigkeitscolonne bedingte GröÙe dieser elektromotorischen Kraft.

Ungeachtet der geringen GröÙe der elektromotorischen Kraft e_a und des bedeutenden Widerstandes eines Schlie-

1) Siehe übrigens Hittorf loc. cit.

lsungskreises, welcher lange Flüssigkeitscolonnen enthält, liegt jedoch der Strom, welcher in einem solchen Schließungskreise durch die elektromotorische Kraft e , erzeugt wird und welchen ich i , benennen werde, nicht außerhalb der Gränze der Empfindlichkeit unserer heutigen Galvanometer, obwohl er, wie wir sogleich sehen werden, dieser Gränze sehr nahe kommt. Die Hauptschwierigkeit der experimentellen Untersuchung bestand in der Beseitigung des störenden Einflusses der Ströme, welche von Ungleichheit der Elektroden, Polarisation usw. herrührten. Stellt man die Versuche ohne specielle Vorrichtungen zur Beseitigung derselben, oder ohne besondere Sorgfalt an, so sind nicht nur diese Ströme, sondern auch die unregelmäßigen, zufälligen Schwankungen ihrer Stärke derartig, daß der Strom i , im Vergleiche mit ihnen fast eine GröÙe höherer Ordnung ist.

Zur experimentellen Bestätigung der Prävisionen der Theorie suchte ich das salpetersaure Silber aus. Einige vorläufige Versuche mit Salzen leichter oxydirbarer Metalle, insbesondere mit schwefelsaurem Kupfer, zeigten mir die Unbrauchbarkeit der letzteren. Die soeben erwähnten unregelmäßigen Ströme machten nämlich das Erzielen sicherer Resultate unmöglich.

Das hohe Aequivalent des Silbers, welches, bei gleicher Stärke des äußeren Stromes, eine verhältnißmäßig bedeutende GröÙe der Arbeit q bedingt, seine große Widerstandsfähigkeit gegen oxydirende Agentien, und die Möglichkeit sehr reines Silber zu bereiten, bewogen mich diese Wahl zu treffen.

Einige vorläufige Versuche zeigten mir auch, daß die Entfernung der Luft und überhaupt aller aufgelösten Gase aus der Flüssigkeit durch Sieden, oder besser mittelst einer Luftpumpe, viel zur Beseitigung der unregelmäßigen Ströme beiträgt.

Als Flüssigkeitscolonnen gebrauchte ich zwei Glasröhren, deren Einrichtung aus der schematischen Zeichnung Fig. 1 ersichtlich ist. Das Ende D ist geschlossen, B offen und

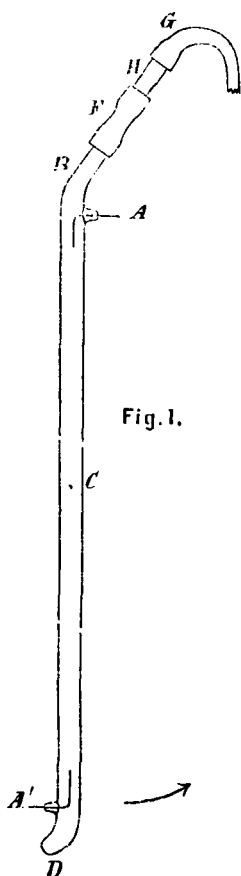


Fig. 1.

zum Aufsetzen eines Kautschuk-schlauches eingerichtet. Bei *A* und *A'* sind zwei seitliche Röhrchen ausgezogen, in welche zwei als Elektroden dienende Silberdrähte mit Schellack eingekittet sind. Die Röhre ist an ein Stativ befestigt, welches ihr gestattet, sich um die horizontale Axe *C* zu drehen, die ihrer Richtung perpendicular ist, und durch ihren Schwerpunkt geht, so daß jedes beliebige Ende der Röhre nach oben gerichtet werden kann. Die Röhre konnte in der Richtung des Pfeils eine halbe Umdrehung machen und in der intermediären horizontalen Lage aufgehalten werden. Auf das Ende *B* war zuerst ein kurzes Kautschukröhrchen *F* aufgesetzt, weiter das Glasröhrchen *H*, von welchem aus erst der Kautschukschlauch *G* zur Luftpumpe ging. Die Flüssigkeit wurde bis zum Niveau *H* eingegossen, und danach die Luftpumpe in Spiel gesetzt, wobei man die Röhre

horizontal stellen konnte, um die in der Flüssigkeit aufgelöste Luft nicht dem Drucke der ganzen Flüssigkeitscolonne auszusetzen. Die Ausscheidung von Luftbläschen hörte erst nach Verlauf von einigen Tagen auf.

Nachdem der größte Theil der Gase aus der Flüssigkeit entfernt war, wurde die Röhre an den Stellen *F* und *G* durch zwei Quetschhähne geschlossen. Sodann konnte man sie umdrehen, ohne die Flüssigkeit zu vergießen. Das Kautschukrohr *G* und die zu den silbernen Elektroden

gehenden Drähte waren so angeordnet, daß sie der Umdrehung der Röhre nicht hinderlich waren. Die sehr kleinen Luftbläschen, welche mit Verlauf der Zeit dennoch in der Röhre zum Vorschein kamen, sammelten sich, je nach Lage derselben, an den Enden *B* oder *D* an, ohne mit den Elektroden *A* und *A'* in Berührung zu kommen.

Da ein Gehalt der Silberelektroden an Kupfer oder anderen leicht oxydirbaren Metallen zu einer Einwirkung der Silberlösung auf die Elektroden Anlaß gegeben und die Entstehung der schon oft erwähnten unregelmäßigen Ströme zu Folge gehabt hätte, so richtete ich meine besondere Aufmerksamkeit auf die Reinheit des Silbers. Ich bereitete es selbst auf galvanischem Wege und zog es zu Draht aus. Eine chemische Analyse zeigte darin nur ganz unbedeutende Spuren von Eisen, welche wahrscheinlich von dem Hammer oder dem Zieheisen herstammten.

Eine meiner Röhren, welche ich No. 1 nennen werde, hatte die Länge von 1^m,60, wobei unter Länge die Entfernung zwischen den silbernen Elektroden zu verstehen ist. Sie war mit einer Lösung gefüllt, welche 381 Grm. salpetersaures Silber in einem Liter der Lösung enthielt. Der Querschnitt der Röhre war ungefähr 2,0^oCent.; der galvanische Widerstand betrug 774 Siemens-Einheiten.

Die Röhre No. 2 bestand aus zwei in eine breitere Röhre eingesetzten und mit Schellack verkitteten Stücken. Sie hatte die Länge von 3^m,60; die Concentration der Lösung war ungefähr 300 bis 310 Grm. Salz per Liter. Der Widerstand derselben ist nicht gemessen worden, aber den Dimensionen der Röhre und der Concentration der Lösung nach zu urtheilen, war er beinahe doppelt so groß als der erste, d. i. gegen 1500 Siemens-Einheiten.

Das Galvanometer, dessen ich mich stets bediente, war von Meyerstein nach dem Modell angefertigt, welches in Wiedemann, Lehre vom Galvanismus, 2. Aufl. Th. II Fig. 140 und Pouillet-Müller's Lehrbuch der Physik, 7. Aufl., Th. II, Fig. 230, abgebildet ist. Der Widerstand der Rolle des Multipliers war = 4077 Siemens-Einheiten.

Von den zweien zur Compensirung des Erdmagnetismus bestimmten Magneten, benutzte ich stets nur den kleinen; den großen nahm ich fort.

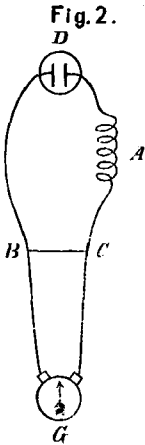
Bei einiger Geduld, kann man diesem Galvanometer eine fast unbegrenzte Empfindlichkeit ertheilen. Es ist nicht schwer, es dahin zu bringen, daß die Bewegung des astatischen Magnetpaares eine aperiodische (nach du Bois-Reymond's Benennung) werde. Der aus seiner Gleichgewichtslage herausgebrachte Magnet schwingt dann nicht mehr um dieselbe mit allmählig abnehmender Amplitude, sondern nähert sich ihr asymptotisch. Der Vortheil, den diese überaus große Empfindlichkeit des Galvanometers bietet, ist aber nur ein scheinbarer. Die Bewegungen des Magnets werden äußerst langsam. Die Veränderung der horizontalen Componente des Erdmagnetismus in Stärke und Richtung, so wie auch die Veränderung des Momentes eines jeden der drei Magnete des Galvanometers bedingt eine beständige Schwankung der Gleichgewichtslage. Wenn der ablenkende Strom ein nicht völlig constanter ist, so bedingt die Veränderung seiner Stärke eine Schwankung der Lage des abgelenkten Magnetes. Inmitten aller dieser Bewegungen, welche von so verschiedenartigen Ursachen herrühren, ist es schwer sich mit Sicherheit zu orientiren.

Daher zog ich es vor, die Bewegung periodisch zu lassen und mich nur einigermaßen der aperiodischen zu nähern. Die vortheilhafteste Empfindlichkeit zeigte sich, als die Schwingungsdauer meines Magnetes gegen $1^m 20^s$ betrug; sodann war bei der Ablenkung das Stillstehen und der Anfang der retrograden Bewegung hinlänglich deutlich zu bemerken. Ich beobachtete stets nur diese erste Elongation.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers, als die Schwingungszeit des Magnets $1^m 20^s$ war, wurde durch folgendes Experiment bestimmt (Fig. 2).

D stellt ein Daniell'sches Element in Form einer sogenannten Gravitations - Batterie dar, wo die Lösungen

sich einzig in Folge der Differenz ihres specifischen Gewichts, ohne Hilfe eines Diaphragmas, über einander halten. Der innere Widerstand dieses Elementes war nahezu 7 Siemens-Einheiten. *A* ist ein metallischer Widerstand von 4987 Siem.; *BC* eine Brücke, deren Widerstand = 0,1745 Siem. beträgt. Der Widerstand des Galvanometers $g=4077$ Siem.



In dem unverzweigten Schließungskreise *DBC* haben wir folglich einen Strom von 1 Daniell durch einen Widerstand von 4994 S. E. (den kleinen Bruchtheil weglassend). Von diesem Strome verzweigt sich nur $\frac{0,1745}{4077}$ in das Galvanometer. Den Strom, welchen ein Daniell in einem Schließungskreise von 1 S. E. Widerstand giebt, als Einheit annehmend, finden wir, daß die Stromstärke im Galvanometer

$$= i_0 = \frac{1}{4994} \cdot \frac{0,1745}{4077} = 0,000000008569$$

oder ungefähr $8\frac{1}{2}$ Milliarden-Theile des als Einheit angenommenen Stromes war. Das Galvanometer gab bei einem solchen Strome eine Ablenkung von 208 Millimeter-Scalentheile oder 20,8 Cm., wobei unter Ablenkung die Differenz der Elongation nach beiden Seiten der Gleichgewichtslage, die der Magnet ohne Strom einnimmt, zu verstehen ist. Diese Elongationen erhalten wir, indem wir die Stromrichtung im Galvanometer mittelst eines Commutators umkehren. Die angeführten Zahlen geben einen Begriff von der außerordentlichen Empfindlichkeit des Instrumentes¹⁾.

1) Bezeichnen wir durch $B = \frac{i_0}{j_0}$ den sog. Coëfficienten des Galvanometers, d. i. das Verhältniß der Stromintensität zum entsprechenden (doppelten) Ausschlag in dem gewählten System von Einheiten, so haben wir für unser Instrument $\log B = 10,6148$.

Wir wollen jetzt ausrechnen, welchen Strom die elektromotorische Kraft e_a in dem Stromkreise giebt, der aus der Röhre selbst und dem Galvanometer besteht, und welche Ablenkung des Galvanometers dieser Strom hervorbringen wird. Die oben angegebene GröÙe $e_a = 0,000005195$ bezieht sich auf eine Colonne von 1 Meter Höhe; da e_a der Höhe der Colonne proportional ist, so muß diese Zahl für die Röhre 1 mit 1,6, für die Röhre 2 mit 3,6 multiplicirt werden. Der Gesamtwiderstand des Schließungskreises wird im ersteren Falle $774 + 4077 = 4851$, im zweiten annähernd $1500 + 4077 = 5577$, oder in runder Zahl 5600 seyn. Deshalb wird der gesuchte Strom, welchen wir mit i_a bezeichnen werden,

$$\text{für die Röhre No. 1 } i_a = \frac{1,6 \cdot 0,000005195}{4851} = 0,000000001714$$

$$\text{für die Röhre No. 2 } i_a = \frac{3,6 \cdot 0,000005195}{5600} = 0,000000003276 \text{ seyn.}$$

Die zu erwartenden Ausschläge δ des Galvanometers berechnen sich aus der Proportion $\frac{i_0}{i_a} = \frac{20,8}{\delta}$, denn bei schwachen Strömen können die Ablenkungen als den Stromstärken proportional angesehen werden:

$$\text{Für No. 1 } \delta = 4,16 \text{ Cm.}$$

$$\text{Für No. 2 } \delta = 8,11 \text{ Cm.}$$

Wenn wir jedoch im Galvanometer die Differenz des niedersteigenden Stromes $\frac{E + e_a}{R} = J + i_a$ und des aufsteigenden $\frac{E - e_a}{R} = J - i_a$ beobachten, so ist diese Differenz $2i_a$. Folglich erhalten wir, wenn wir den GröÙen δ_1 und δ_2 die Bedeutung der Differenz der Ablenkungen bei diesen beiden Strömen geben:

$$\text{Für die Röhre No. 1 } \delta_1 = 8,32 \text{ Cm.}$$

$$\text{Für die Röhre No. 2 } \delta_2 = 16,22 \text{ Cm.}$$

Daraus ist zu ersehen, daß die theoretisch berechneten Ausschläge des Galvanometers der Beobachtung völlig zu-

gänglich sind, und die Gränze der Empfindlichkeit des Instrumentes nicht übersteigen.

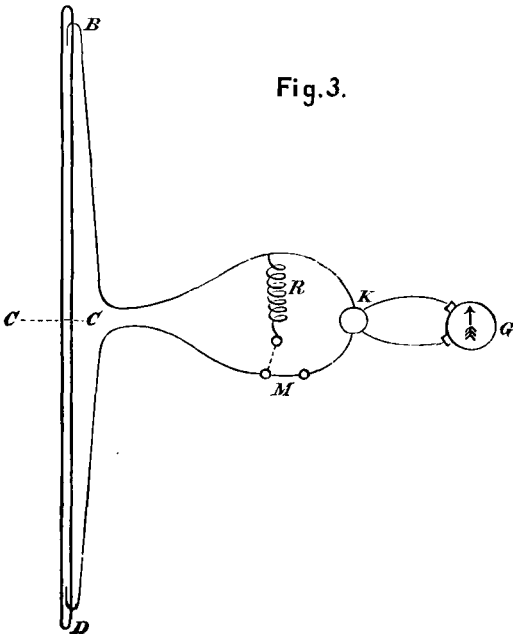
Die Experimente wurden von mir nach drei verschiedenen Methoden angestellt, von welchen nur die erste ein befriedigendes Resultat ergab, die zweite zu gar keinem Resultat führte, die dritte endlich zu einem entschieden negativen. Die wahrscheinliche Ursache des letzteren wird an geeigneter Stelle angeführt werden.

Die erste Methode bestand darin, daß ich zur Hervorrufung des Stromes i_a den schwachen Strom benutzte, welchen die Röhre in Folge der nicht vollständigen Gleichheit der silbernen Elektroden oder in Folge ihrer Polarisirung stets giebt. Benennen wir diesen Strom mit J . Obwohl in Folge der sorgfältigen Reinigung des Silbers und der Entfernung der Gase aus der Flüssigkeit, dieser Strom sehr schwach war, war doch die gänzliche Beseitigung desselben weder möglich, noch nöthig. Im Gegentheile konnte aus demselben Nutzen gezogen werden, wenn man nur eine genügende Constanz dieses Stroms erlangen konnte. Die Stärke des Stromes J hat (der Theorie nach) im gegebenen Falle keine Bedeutung, oben ist bewiesen worden, daß die elektromotorische Kraft e_a und folglich auch der Strom i_a von ihr unabhängig sind. Wir können einen unverzweigten Stromkreis aus dem Galvanometer und der Röhre bilden und in der letzteren nur die Richtung des Stromes J bezüglich der Verticale ändern, d. h. denselben durch die Flüssigkeit bald herab- bald heraufsteigen lassen, indem wir bald das eine bald das andere Ende der Röhre nach oben kehren und dabei am Galvanometer die Differenz der Ströme $(J + i_a) - (J - i_a) = 2 i_a$ beobachten.

Um dem Strom J eine geeignete Größe zu geben und ihn genügend constant zu erhalten, erwies sich folgendes Verfahren am zweckmäßigsten: ich ließ den Strom von 1 El. Daniell im Laufe von 12 Stunden durch die Röhre gehen, indem ich zugleich in den Schließungskreis einen metallischen Widerstand von 12 bis 13000 S. E. einfügte.

Dieser Strom polarisirte die Elektroden. Hierauf wurde die Batterie entfernt und der Stromkreis der Röhre durch einen Metallwiderstand, welcher dem des Galvanometers gleich war, geschlossen. Der dabei entstehende Depolarisationsstrom nahm anfänglich sehr rasch ab, später langsamer und nach Verlauf von höchstens 24 Stunden erreichte er eine, den Strom i_a nur vier oder fünf Mal übertreffende GröÙe; sein weiteres Abnehmen war im Laufe der Versuche kaum merkbar. Um nicht die Constanz des Stromes J zu stören, durfte derselbe nicht mehr, als auf einige Momente unterbrochen und der Widerstand des Stromkreises nicht verändert werden. Deshalb ließ ich den Strom, wenn er nicht durch das Galvanometer ging, durch einen der Multiplicatorrolle gleichen Widerstand durchgehen. Fig. 3 stellt schematisch die Anordnung meiner Apparate dar; BD ist die um die Axe C drehbare Röhre, R ein Metallwiderstand von 4077 S. E.;

Fig. 3.



M ein Commutator, welcher den Strom der Röhre entweder nach R oder nach dem Galvanometer G richten kann, K ein gewöhnlicher, den Strom im Galvanometer umwendender Commutator (Pohl'scher Gyrotrop), um die Elongationen nach beiden Seiten der Gleichgewichtslage des Magnets beobachten zu können.

Folgende Tabellen enthalten die Resultate einiger der von mir angestellten Versuchsreihen. Aus den zahlreichen Reihen meiner Experimente führe ich nur diejenigen hier an, bei denen die Gleichgewichtslage der astatischen Magnete am wenigsten schwankte, wo also die Elongationen eine größere Regelmäßigkeit darbieten und das Resultat in möglichster Klarheit erscheint. Die erste und zweite Colonne enthalten die Ausschläge des Galvanometers bei beiden Stellungen des Commutators K ; die dritte Colonne deren Differenz, durch welche die Stromstärke gemessen wird; \ddagger bedeutet den in der Flüssigkeitssäule aufsteigenden, \S den niedersteigenden Strom.

Unter jeder Beobachtungsreihe ist die mittlere Differenz der Ablenkungen des aufsteigenden und des niedersteigenden Stromes angeführt, welcher, der Theorie nach, der Ablenkung gleich seyn soll, die von dem Strome $2i$, hervorgebracht wird, d. h. für die Röhre No. 1 = 8,32 Cm. und für die Röhre No. 2 = 16,22 Cm. Durch Anwendung eines passenden Interpolationsverfahrens, welches die Veränderung der Stromstärke J und der Gleichgewichtslage des astatischen Paares berücksichtigt, hätte man der Wahrheit näherstehende Zahlenwerthe erlangen können, als die unten angeführten arithmetischen Mittel. Wegen der großen Differenz zwischen den theoretischen Zahlen und den Ergebnissen der Versuche, wie sie sogleich aus den Tabellen ersichtlich seyn wird, würde jedoch eine so complicirte Berechnungsmethode ziemlich nutzlos gewesen seyn.

Die Schwingungsdauer der Magnete des Galvanometers war $1^m 20^s$ und die Empfindlichkeit die oben angegebene.

Für die Röhre No. 1 von 1^m 60^{cm} Höhe:

Tabelle I.

1)	‡	27,6	73,8	46,2
2)	‡	30,2	72,1	41,9
3)	‡	28,1	74,2	46,1
4)	‡	31,7	73,0	41,3
5)	‡	27,6	73,4	45,8
6)	‡	29,7	72,3	42,6
7)	‡	28,8	74,8	46,0

Differenz 4,1 Cm.

Tabelle II.

1)	‡	36,3	76,9	40,6
2)	‡	32,3	78,5	46,2
3)	‡	35,6	77,1	41,5
4)	‡	32,2	78,9	46,7
5)	‡	33,9	76,8	42,9
6)	‡	30,9	76,8	49,9

Differenz 4,5 Cm.

Mittlere Differenz beider Reihen 4,3 Cm.

Für die Röhre No. 2 von 3^m 60^{cm} Höhe.

Tabelle III.

1)	‡	66,9	27,5	39,4
2)	‡	75,0	23,9	51,1
3)	‡	66,4	26,3	40,1
4)	‡	74,8	25,3	49,5
5)	‡	69,4	29,2	40,2
6)	‡	78,5	28,7	49,8
7)	‡	73,7	30,8	42,9
8)	‡	78,8	28,0	50,8
9)	‡	74,7	30,8	43,9
10)	‡	79,7	31,4	48,3
11)	‡	77,7	33,4	44,3
12)	‡	83,3	33,6	49,7
13)	‡	80,0	36,7	43,3
14)	‡	85,1	35,8	49,3

15)	‡	80,2	37,7	42,5
16)	‡	85,0	37,3	47,7
17)	‡	81,8	39,3	42,5
18)	‡	87,1	39,4	47,7
19)	‡	83,1	40,3	42,8
20)	‡	87,5	40,4	47,1

Differenz 6,91 Cm.

Tabelle IV.

1)	‡	83,4	7,1	74,3
2)	‡	84,2	8,8	75,4
3)	‡	86,0	7,8	78,2
4)	‡	82,1	9,0	73,1
5)	‡	84,2	10,1	74,1
6)	‡	83,9	16,5	67,4
7)	‡	91,2	10,7	80,5
8)	‡	77,5	8,4	69,2
9)	‡	76,5	8,0	68,5
10)	‡	84,0	20,6	63,4
11)	‡	90,5	20,3	70,2
12)	‡	87,7	22,5	65,2
13)	‡	88,6	22,7	65,9
14)	‡	82,7	24,9	57,8
15)	‡	87,2	24,5	62,7
16)	‡	85,1	26,8	58,3
17)	‡	85,8	27,8	58,0
18)	‡	84,8	28,6	56,2

Differenz 5,16 Cm.

Aus den angeführten Zahlen ersieht man, daß die Prävisionen der Theorie im Folgenden vom Versuch bestätigt werden:

1. Es ergibt sich eine Differenz in der Stärke der in einer Colonne eines Elektrolyten auf- und niedersteigenden Ströme.

2. Das Vorzeichen dieser Differenz ist das von der Theorie angegebene, nämlich der niedersteigende Strom ist für salpetersaures Silber stärker als der aufsteigende.

3. Die beobachtete Differenz ist nicht gröfser als die theoretisch berechnete. Wäre sie gröfser, so könnte sie nicht ausschliesslich von der von der Theorie vorhergesehenen Ursache herrühren und würde als Deutung anderer unbekannter Ursachen dienen.

Die Zahlen, welche die Experimente ergeben, sind aber zwei oder drei Mal kleiner als die theoretischen. Ein solcher bedeutender Unterschied kann nicht Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden und mufs in den Versuchsbedingungen selbst gesucht werden. Ich mufs leider verzichten, an dieser Stelle die wahrscheinlichen Ursachen dieser scheinbaren Anomalie ausführlich auseinander zu setzen und verweise auf meine Russische Original-Abhandlung ¹⁾, von welcher die gegenwärtige Schrift ein Auszug ist. Ich will nur kurz bemerken, dafs der Grund der Erscheinung in der von Helmholtz ²⁾ bemerkten Thatsache liegt, dafs für sehr schwache Polarisations- und Depolarisationsströme (zu welchen letzteren die Ströme meiner Röhren angehören) das Ohm'sche Gesetz seine Gültigkeit zu verlieren scheint. Eine grofse in den Schliessungskreis eingefügte Drahtlänge schwächt die Stromstärke nur sehr wenig, was offenbar dieselbe Bedeutung hat, als wären die Flüssigkeit oder die Elektroden der Sitz eines sehr grofsen supplementären Widerstandes. Meine Röhren zeigten diese Eigenthümlichkeit in hohem Grade. Die oben angeführten Berechnungen der zu erwartenden Galvanometerausschläge sind aber ausgeführt, indem nur der *wirkliche* Widerstand des Schliessungskreises berücksichtigt worden ist. Die Stromstärke und folglich die Galvanometerausschläge müssen geringer ausfallen, sobald aufser dem wirklichen Widerstande noch ein zweiter fictiver in Betracht zu ziehen ist.

Aus dem Gesagten geht hervor, wie wünschenswerth bei dieser Untersuchung eine directere Methode gewesen

1) Journal der St. Petersburger chemischen und physikalischen Gesellschaften Bd. VII, S. 333, 1875.

2) Pogg. Ann. Bd. 150, S. 483.

wäre, deren Resultate von allen mehr oder weniger hypothetischen Voraussetzungen über den Durchgang schwacher Ströme durch Flüssigkeiten unabhängig wären. Als solche Methode stellt sich naturgemäß das Durchleiten eines äußeren constanten Stromes durch die Flüssigkeits-colonne dar, dessen Stärke so groß ist, daß sein Durchgang durch die Flüssigkeit keinem Zweifel unterliegt; mit anderen Worten: eines solchen Stromes, dessen elektromotorische Kraft größer ist, als die größte elektromotorische Kraft der Polarisirung. Die nach dieser *zweiten* Methode gemachten Versuche führten jedoch, in Folge der Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft der Polarisirung, zu gar keinem Resultat. Die Schwankungen der letzteren waren ununterbrochen und so bedeutend, daß im Vergleiche mit ihnen die Kraft e_a beinahe eine Größe höherer Ordnung war.

Für die Details der Versuche verweise ich auf meine schon erwähnte Russische Original-Abhandlung. Ich will hier nur kurz bemerken, daß der Kettenstrom von der erforderlichen Intensität nicht zugleich mit dem Strome i_a durch das Galvanometer gehen konnte, ohne bei der großen Empfindlichkeit des letzteren die Scale aus dem Gesichtsfelde des Fernrohres herauszutreiben. Es mußte daher eine Vorrichtung ersonnen werden, um den Kettenstrom im Galvanometer zu compensiren, ohne die Wirkung des Stromes i_a wesentlich zu beeinträchtigen. Dies konnte durch die Anwendung der Wheatstone'schen Drahtcombination erzielt werden, wobei das Galvanometer die Brücke, die Flüssigkeits-Colonne eine der vier Seiten des Wheatstone'schen Vierecks bildete. Die Unregelmäßigkeit der Polarisirung hatte jedoch fortwährende Schwankungen der Nadel des Galvanometers zur Folge, welche alle Beobachtung dieses Instrumentes unmöglich machten.

Aus diesen Versuchen ergab es sich auch, daß ein Strom von weniger als 0,04 Daniell durch meine Röhre No. 1 nicht gehen konnte. Nur als die äußere elektromotorische Kraft diese Größe übertraf, fing der Strom zu

fließen an. Da die Zersetzung des Salzes an und für sich im Endresultate von keinem Arbeitsverbrauch begleitet ist und also nicht zur Entstehung einer elektromotorischen Kraft der Polarisation Anlaß geben kann, so kann die Polarisation nur davon herrühren, daß gleichzeitig mit dem Salze eine gewisse Quantität Wasser zersetzt wird. An sehr verdünnten Lösungen läßt sich dies übrigens unmittelbar beobachten.

Das Mißlingen der Versuche mit constanten Strömen, welches durch die Inconstanz der Polarisation in der Flüssigkeit verursacht wurde, veranlaßte mich, den Gebrauch der sogenannten alternirenden (viele Mal in der Secunde ihre Richtung wechselnden) Inductionsströme zu versuchen, welche dem Anscheine nach die Nachteile der erstgenannten Methode nicht darbieten. Aus der Theorie der Induction ist bekannt, daß die beiden Ströme, welche von dem Schließen und dem Oeffnen des Stromkreises einer inducirenden Rolle in der Nähe einer Inductionsrolle oder von einer beliebigen magneto-elektrischen Maschine entstehen, wenn nur das Potential des gesammten magnetischen Feldes auf die Drahtspule der Maschine bei jeder Umdrehung der letzteren periodisch dieselben Größen annimmt, gleiche, in entgegengesetzter Richtung in Bewegung gebrachte Elektrizitätsmengen darstellen; mit anderen Worten, daß die sogenannten Integralwerthe dieser beiden Ströme einander gleich sind. Der Strom i_a in der Flüssigkeitssäule hängt weder von der Richtung noch von der Stärke des ihn hervorruhenden Stromes ab; es wäre somit zu erwarten, daß, wenn man durch eine senkrechte Röhre alternirende Ströme durchläßt, welche auf das Galvanometer nicht einwirken, ein Strom i_a hervorgerufen wird, welcher in dem Galvanometer eine unveränderliche Richtung hat und dessen Magnete ablenken muß. Ein constanter Polarisationsstrom ist hingegen in Folge der Gleichheit der beiden entgegengesetzten Integralströme nicht zu erwarten. Wenngleich die von mir erhaltenen Resultate entschieden negativ wa-

ren, so scheinen sie mir jedoch in mancher Hinsicht sehr belehrend zu seyn, und ich halte es der Mühe werth, etwas bei denselben zu verweilen. Die Erscheinungen hatten den Anschein, als ob die alternirenden Ströme die Flüssigkeit gar nicht durchsetzten.

Die momentanen Inductionsströme sind für den zu verfolgenden Zweck ganz unbrauchbar. Lassen wir durch ein Galvanometer alternirende Ströme gehen, welche durch das Schließen und Oeffnen einer inducirenden Rolle in der Nähe einer Inductionsrolle erzeugt werden, so kann die Wirkung eines jeden dieser Ströme auf das Galvanometer dem Integrale $\int_0^{\theta} i dt$ proportional gesetzt werden, wo θ der Zeitmoment ist, wo der Strom unmerklich wird.

Wenn wir in 1^{se} n Schließungsströme und eben so viel Unterbrechungsströme durchlassen (deren Dauer θ und θ' wir als verschieden voraussetzen können), so wird der Ausschlag des Galvanometers

$$\delta = \frac{1}{B} \left[n \int_0^{\theta} i dt - n \int_0^{\theta} i dt \right] = 0$$

seyn, denn $\int_0^{\theta} i dt$ hängt, wie bekannt, nicht von θ ab.

Unter B ist hier wie oben der Coëfficient des Apparates zu verstehen. Wenn aber der Strom i durch eine verticale Röhre geht und den Strom i_h hervorruft, dann ist

$$\delta = \frac{1}{B} \left[n \int_0^{\theta} (i + i_h) dt - n \int_0^{\theta} (i - i_h) dt \right] = \frac{1}{B} \cdot i_h \cdot n (\theta + \theta'),$$

wo das *erste* Integral sich auf den niedersteigenden, das *zweite* auf den aufsteigenden Strom bezieht.

Die Dauer der Inductionsströme wird mit Hunderttausendsteln einer Secunde gemessen; die Anzahl der Unterbrechungen des inducirenden Stromes ist in der Praxis schwer auf mehr als 80 bis 100 in einer Secunde zu

bringen. Deshalb wird die GröÙe $n(\theta + \theta')$ nur einen kleinen Theil einer Secunde ausmachen und die GröÙe δ wird so viel Mal kleiner seyn, als die Ablenkung, welche der Strom i_a geben würde, wenn er durch das Galvanometer ununterbrochen durchginge, wie viel Mal $n(\theta + \theta')$ kleiner als 1^{se} ist.

Aus dem oben Gesagten erhellt, daß die momentanen Inductionsströme für den beabsichtigten Zweck vollständig ungeeignet sind. Außerdem kann, in Folge der verschiedenen Dauer der beiden Ströme, die Polarisation der Elektroden eine merkliche GröÙe erreichen.

Anders verhält es sich mit den Strömen der magneto-elektrischen Maschinen, z. B. der bekannten Maschine von Clarke. Hier ist der Inductionsstrom eine stetige periodische Function der Zeit¹⁾. Solche Ströme rufen, indem sie durch die Röhre gehen, den Strom i_a hervor, der die Magnete des Galvanometers wie ein constanter Strom ablenkt. Die Polarisation der Elektroden complicirt zwar etwas die Erscheinung, ohne sie jedoch im Wesentlichen zu ändern. Wir haben gesehen, daß ein Strom, dessen elektromotorische Kraft kleiner als 0,04 Daniell ist, durch meine Röhre mit salpetersaurem Silber nicht durchgehen kann. Die elektromotorische Kraft des Inductionsstromes schwankt periodisch (nach der absoluten GröÙe) zwischen Null und einem gewissen Maximum. Deshalb geht der Strom durch die Röhre nur während derjenigen Zeitintervalle durch, während der seine elektromotorische Kraft größer als 0,04 Daniell ist.

Der Mittelwerth der elektromotorischen Kraft des durch die Röhre gehenden Inductionsstromes (abgesehen von dem Zeichen) betrug bei zwei Versuchsreihen 0,18 resp. 1,80 Daniell. Man sieht also, daß das Zeitintervall, während welchem der Strom (der Theorie nach) bei jeder Umdrehung der Maschine durch die Flüssigkeit *nicht* gehen

1) Selbstverständlich muß der übliche Commutator des Apparats, welcher die Ströme unterbricht und alle in derselben Richtung sendet, entfernt werden.

konnte, nur ein geringer Bruchtheil der ganzen Umdrehungszeit seyn konnte. Ich muß hier abermals auf meine russische ausführlichere Abhandlung verweisen, wo einige theoretische Betrachtungen über die von mir gebrauchte Clarke'sche magneto-elektrische Maschine angeführt sind und die Methoden zur Berechnung des soeben erwähnten Zeitintervalls, so wie der elektromotorischen Kraft des Apparates auseinandergesetzt werden. Meine Betrachtungen sind eine Erweiterung der Betrachtungen der HH. Kohlrausch und Nippold¹⁾, die in ihrer interessanten Abhandlung über die Anwendung alternirender Ströme auf Widerstandsmessungen von Flüssigkeiten angeführt sind. Für die Clarke'sche Maschine ist nämlich die Annahme, daß die elektromotorische Kraft als einfache Sinusfunction der Zeit dargestellt werden kann, unstatthaft. Es wird diese unbekannte Function in eine Sinusreihe zerlegt. Wegen einiger Symmetrieverhältnisse, welche die Function darbieten muß, fallen alle Glieder der Reihe, welche die Sinus gerader Bögen enthalten, fort. Von den übrigbleibenden Gliedern werden nur die beiden ersten behalten, welche die Sinus des einfachen und des dreifachen Bogens enthalten und es wird bewiesen, daß diese zwei Glieder genügen, um die Function in ihren Haupteigenschaften darzustellen. Zur Bestimmung der Parameter wird die Wirkung des Inductionsstromes auf zwei Apparate beobachtet, welche zwei verschiedene Functionen der Stromstärke messen, nämlich das Galvanometer — die einfache Stromstärke und das Elektrodynamometer — das Quadrat derselben. Aus den Zahlenwerthen der Integrale $\int i dt$ und $\int i^2 dt$, durch welche die den beiden Apparaten ertheilten Impulse gemessen werden, lassen sich die Parameter der Function berechnen.

Auf diese Weise ergab es sich, als die mittlere elektromotorische Kraft des durch die Röhre gehenden Stromes 0,18 Daniell betrug, daß die Zeit, während welcher bei

1) Pogg. Ann. Bd. 138, S. 280.

jeder Umdrehung die wahre elektromotorische Kraft grösser als 0,04 Daniell war, 0,92 von der Umdrehungszeit der Maschine ausmachte. Sind also die magneto-elektrische Maschine, die Röhre und das Galvanometer in einen unverzweigten Schliessungskreis eingefügt, so wird der Strom, eine Ablenkung hervorbringen, welche 0,92 von der Ablenkung beträgt, die er als constanter, ununterbrochener Strom hervorgebracht hätte. Bei der elektromotorischen Kraft von 1,8 Daniell muß dieser Bruch selbstverständlich der Einheit noch näher stehen.

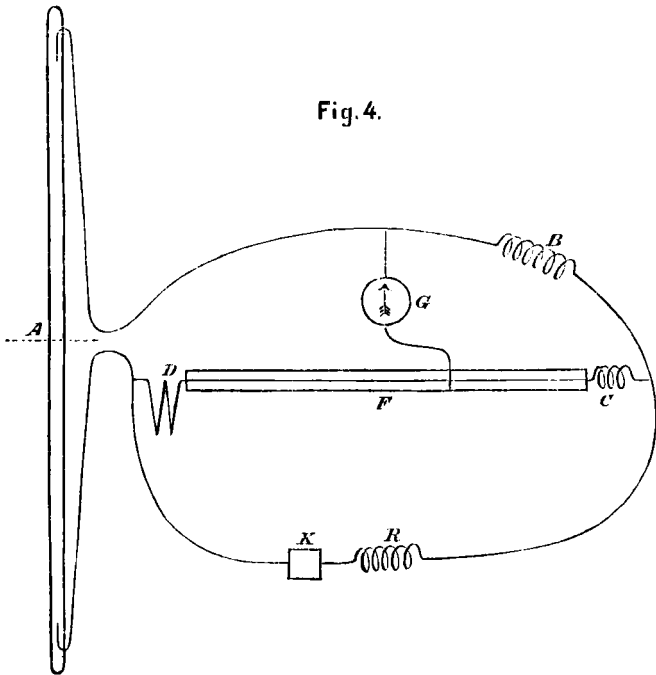
Diese einfache Form des Versuches bietet aber mehrere Nachtheile dar, welche ihre Anwendung unmöglich machen. Die alternirenden Impulse, welche die Ströme dem Galvanometer ertheilen, haben ein fortwährendes Zittern seiner Magnete zur Folge; außerdem erhalten die letzteren bei dem Öffnen und Schließen des Stromes immer einen Stofs, welcher bei der grossen Empfindlichkeit des Instrumentes höchst unangenehm ist.

Zur Vermeidung dieser Uebelstände mußte ich auch hier, wie bei den constanten Strömen, zu der Wheatstone'schen Drahtcombination greifen.

Fig. 4 stellt schematisch die Anordnung der Apparate dar. *A* ist die Röhre No. 1, *B* und *C* sind Drahtrollen, *D* ein zickzackförmiger Draht, *F* ein Rheochord, *G* das Galvanometer in der Brücke, deren eines Ende mit dem Schieber des Rheochordes verbunden ist, *K* die magneto-elektrische Maschine, *R* eine Rolle. Die Seiten *B* und *C* des Wheatstone'schen Vierecks bestehen aus Drahtspulen, die Seiten *A* und *D* jedoch aus geradlinigen oder zickzackförmigen Leitern, um dem störenden Einfluß der Extrastrome auf das Galvanometer einigermaßen vorzubeugen. Die Widerstände der verschiedenen Theile der Leitung, in Siemens-Einheiten, sind folgende: $A = 774$, $B = 7976$, $C = 47,7$, $D = 4,12$, $G = 4077$, $K + R = 493$; der Gesamtwiderstand des Rheochords 3,0. Daraus läßt sich die Stellung des Schiebers berechnen (oder empirisch aufsuchen), bei welcher das Galvanometer durch die Inductions-

ströme unmittelbar nicht afficirt wird. Die eigene elektromotorische Kraft der Röhre, sowie die Kraft e_k haben ihren

Fig. 4.



Sitz nicht außerhalb des Wheatstone'schen Vierecks, sondern in einer der Seiten desselben; sie müssen deshalb einen Strom erzeugen, welcher auf das Galvanometer einwirkt. Diese Wirkung wird um so stärker seyn, je größer der Widerstand B im Vergleich mit G ist. Mittelst der Kirchhoff'schen Formeln über Stromverzweigung läßt sich der von der elektromotorischen Kraft $2e_k$ herrührende Strom im Galvanometer leicht als Function dieser GröÙe und der Widerstände der Leitung ausdrücken. Eine angenäherte GröÙe der Stromstärke $2i_k$ erhalten wir, wenn wir den Widerstand $K + R$ als unendlich im Vergleich mit D und C ansehen und D in der Summe A und D als kleine GröÙe vernachlässigen. Wir haben sodann

$$2i'_k = \frac{2e_k}{A + G + \frac{G}{B + C} \cdot A}.$$

Aus den soeben angeführten Werthen der Widerstände sieht man, daß $\frac{G}{B + C}$ ungefähr $= \frac{1}{2}$ ist, also

$$2i'_k = \frac{2e_k}{\frac{3}{2}A + G}.$$

Der Strom $2i_k = \frac{2e_k}{A + G}$, welcher unverzweigt durch die Röhre und das Galvanometer ging, mußte der Theorie nach an meinem Galvanometer die Ablenkung $\delta = 8,32$ Centimeter-Scalatheile hervorrufen (siehe oben). Um die Ablenkung δ' des Stromes $2i'_k$ zu berechnen, müssen wir uns erinnern, daß dieser Strom nur während 0,92 eines beliebigen (nicht zu kleinen) Zeitintervalls durch die Apparate gehen kann, daß also auch die Ablenkung δ' in demselben Verhältnisse vermindert werden muß. Wir haben also schließlic

$$\delta' = 0,92 \cdot \frac{A + G}{\frac{3}{2}A + G} \cdot \delta = 7,07 \text{ Cm.}$$

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Versuche. Die Tabelle V bezieht sich auf die soeben beschriebene Versuchsanordnung, wobei die mittlere elektromotorische Kraft des Inductionsstromes in dem Zweige, wo sich die Röhre befand (abgesehen von dem Zeichen), den Werth von 0,18 Daniell hatte. Bei der Versuchsreihe Tab. VI war der Anker der Clarke'schen Maschine näher an den Stahlmagnet geschoben und auch die Anordnung der Widerstände eine etwas andere, so daß der durch die Röhre gehende Strom die mittlere elektromotorische Kraft 1,8 Daniell hatte. Die nicht ganz regelmäßige Drehung der Maschine übte einen störenden Einfluß auf das Galvanometer aus, welcher aus der Tabelle ersichtlich ist; nur die Versuche 8 bis 17 müssen als bei regelmäßigem Gang der Maschine gemacht betrachtet werden. Obgleich die Röhre vor Beginn dieser Versuche, etwa 1 Monat, mit metallisch verbundenen Elektroden gestanden

hatte, war ihr eigener Strom dennoch nicht ganz verschwunden. Der Strom i_a , falls er zu Stande kommen kann, muß sich also diesem Strome bald addiren, bald von ihm subtrahiren, da seine Richtung stets von oben nach unten ist.

Tabelle V.

Die Maschine steht still:

1)	‡	43,05	56,30	13,25
2)	‡	42,50	56,52	14,02
3)	‡	42,60	56,40	13,80
4)	‡	42,48	56,40	13,92
5)	‡	42,38	56,02	13,64
6)	‡	41,78	56,20	14,42

Differenz + 0,54 Cm.

Die Maschine macht 10,8 Umdrehungen in 1':

1)	‡	42,24	55,20	12,96
2)	‡	41,90	55,60	13,70
3)	‡	41,80	54,80	13,00
4)	‡	41,28	54,60	13,32
5)	‡	40,74	54,00	13,26
6)	‡	40,46	54,20	13,74

Differenz + 0,51 Cm.

Tabelle VI.

1)	‡	42,5	63,7	21,2
2)	‡	46,2	63,3	17,1
3)	‡	44,2	64,3	20,1
4)	‡	44,7	64,1	19,4
5)	‡	41,8	62,3	20,5
6)	‡	42,8	60,5	17,7
7)	‡	42,2	61,2	19,0
8)	‡	42,1	60,9	18,8
9)	‡	41,5	60,0	18,5
10)	‡	41,9	59,7	17,8
11)	‡	41,3	59,4	18,1

12)	‡	41,3	59,7	18,4
13)	‡	41,8	60,0	18,2
14)	‡	41,5	60,8	19,3
15)	‡	41,9	60,7	18,8
16)	‡	42,2	61,3	19,1
17)	‡	42,4	61,5	19,1
18)	‡	42,5	60,2	17,7.

Aus den Versuchen 8 bis 17 ergibt sich die Differenz zwischen ‡ und † = + 0,14 Cm. Aus der ganzen Versuchsreihe — 0,9 Cm.

Aus den angeführten Tabellen ersieht man, daß der Versuch uns ein entschieden negatives Resultat giebt. Ungeachtet einiger Schwankungen der Stromstärke und des Gleichgewichtspunktes der Magnetnadeln konnte doch eine Differenz von 7 Cm., wie sie uns die Theorie angiebt, unmöglich der Betrachtung entgangen seyn. Die Erscheinung geht also vor, wie wenn die Inductionsströme die Flüssigkeit gar nicht durchsetzten.

Was ist der Grund dieses scheinbaren Widerspruchs zwischen Theorie und Experiment? Mir scheint, daß die Erklärung davon in der Unhaltbarkeit der älteren allgemein verbreiteten Ansichten über den Durchgang von Strömen durch flüssige Leiter zu suchen ist, welche die Erscheinungen bei dem Uebergange der Elektrizität aus dem festen in den flüssigen Leiter ignoriren; die in Rede stehenden Thatsachen sprechen hingegen zu Gunsten der Theorie, welche Helmholtz¹⁾ in letzter Zeit vorgeschlagen hat und sind, wie mir scheint, vollkommen logische Konsequenzen dieser Anschauungsweise. Helmholtz sieht nämlich die Flüssigkeit mit den in dieselbe tauchenden Elektroden als einen Condensator von sehr großer Capacität an. Schwache Ströme, welche ohne Verletzung des Gesetzes der Erhaltung der Kraft in der gegebenen Flüssigkeit keine Elektrolyse hervorbringen können, also auch durch die Flüssigkeit nicht zu fließen vermögen, bringen dennoch immer eine Polarisation der Elektroden

1) Pogg. Ann. Bd. 150, S. 483.

(eine Ladung des Condensators) hervor. Bei starken Strömen ist der Vorgang wesentlich derselbe, mit dem Unterschiede, daß, sobald die Spannungsdifferenz der Belegungen des Condensators eine gewisse Gränze erreicht hat (Maximalwerth der elektromotorischen Kraft der Polarisation), alle neu hinzukommenden Elektricitätsmengen sich durch die Flüssigkeit vereinigen können.

Die durch $\int i dt$ dargestellte Elektricitätsmenge eines jeden einzelnen Inductionsstromes ist aber eine endliche Quantität und es ist wohl denkbar, *daß sie in gewissen Fällen* unzureichend seyn kann, um einen Condensator von so enormer Capacität bis zur erforderlichen Spannungsdifferenz zu laden, obgleich in jedem einzelnen Zeitmoment die wahre elektromotorische Kraft des Inductionsstromes größer als diese Spannungsdifferenz ist. Der Inductionsstrom wird also den Condensator laden (die Elektroden polarisiren), ohne die Flüssigkeit durchsetzen zu können. Statt eines geschlossenen Stromes werden wir es mit einem ungeschlossenen zu thun haben, dessen Enden mit den Belegungen eines sehr großen Condensators in Verbindung stehen. Da bei dem Vorgange keine Elektrolyse stattfindet, so ist kein Grund für die Existenz der elektromotorischen Kraft e , vorhanden¹⁾. In den Arbeiten von Kohlrausch²⁾, deren eine schon oben angeführt worden ist, finden sich einige Thatsachen, welche uns einige Aufklärung über diesen Gegenstand liefern können. Kohlrausch beobachtete nämlich, daß es keinen metallischen Widerstand giebt, welcher bei *jeder* Drehungsgeschwindigkeit seiner magnetoelektrischen Maschine dem Widerstande eines flüssigen Leiters gleich wäre. Zur Erklärung dieses scheinbar paradoxen Resultates nimmt er an, daß

1) In anderen Beziehungen, namentlich in elektrodynamischer, ist der Vorgang in der Flüssigkeit einem Strome aequivalent, wie ich es an einer anderen Stelle (Pogg. Ann. Bd. 155, S. 467) bewiesen zu haben glaube.

2) Pogg. Ann. Bd. 138, S. 280. Bd. 148, S. 143. Jubelband S. 290.

der Inductionsstrom in der Flüssigkeit eine Polarisation hervorrufe, deren Gröfse in jedem Augenblicke der Menge der auf den Elektroden angehäuften Gase oder der Quantität der durchgegangenen Elektricität $\int i dt$ proportional sey. Die elektromotorische Kraft seiner magnetoelektrischen Maschine als einfache Sinusfunction der Zeit ansehend und die Einwirkung des Inductionsstromes auf seinen eigenen Schließungskreis berücksichtigend, stellt er folgende Differentialgleichung auf:

$$wi = \frac{K}{\tau} \sin \pi \frac{t}{\tau} - q \frac{di}{dt} - q \int i dt,$$

wo τ die Umdrehungszeit der Maschine, w der Widerstand des Schließungskreises, K , q und p Constanten sind.

Diese Gleichung in ihre Consequenzen verfolgend, beweist er, daß alle Eigenthümlichkeiten der Erscheinung durch dieselbe dargestellt werden können.

Es ist aber leicht einzusehen, daß die Theorie der ungeschlossenen Ströme uns zu der nämlichen Gleichung führt. Diese Theorie ist in neuester Zeit durch Hrn. N. Schiller¹⁾ im Laboratorium des Prof. Helmholtz einer experimentellen Prüfung unterworfen. Die Gleichung, welche die Bewegung der Elektricität in einem ungeschlossenen Leiter bestimmt, ist folgende²⁾, wobei zu berücksichtigen ist, daß in unserm Falle in dem Leiter eine thätige magnetoelektrische Maschine sich befindet, während Hr. Schiller die Vorgänge in seiner Rolle nach dem Aufhören aller äußeren Einwirkungen beobachtete.

$$wi + \frac{K}{\tau} \sin \pi \frac{t}{\tau} + q \frac{di}{dt} + \omega = 0,$$

wo ω die Differenz der Potentiale der freien Elektricität an den beiden Enden des Leiters, resp. den beiden Belegungen eines Condensators, bedeutet.

Nach Hrn. Schiller's Gleichungen 2 und 2a (loco cit. S. 536) wird aber die Gröfse ω bestimmt aus der

1) Pogg. Ann. Bd. 152, S. 535.

2) Loco cit. S. 536.

Bedingung $i = c \frac{dw}{dt}$, wo c die Capacität des Condensators bedeutet.

Daraus folgt

$$w = \frac{1}{c} \int i dt.$$

Führt man diesen Ausdruck in obige Gleichung ein, so hat man

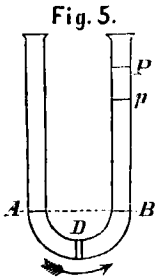
$$wi + \frac{K}{t} \cdot \sin \pi \frac{t}{t} + q \frac{di}{dr} + \frac{1}{c} \int i dt = 0.$$

Diese Gleichung ist mit Kohlrausch's Gleichung vollkommen identisch, wenn man Kohlrausch's Constante $p = \frac{1}{c}$ setzt. Alle Erscheinungen, welche Kohlrausch der Anhäufung von Gas an den Elektroden zuschreibt, können also eben so gut dadurch erklärt werden, daß es es mit einem ungeschlossenen Strome zu thun hatte, dessen Enden mit den Belegungen eines großen Condensators in Verbindung standen. Kohlrausch gebrauchte bei seinen Untersuchungen zwei magneto-elektrische Maschinen. Die eine hatte bei der größten Umdrehungsgeschwindigkeit die mittlere elektromotorische Kraft von $\frac{3}{4}$ Daniell. Der Strom derselben konnte also ohne Verletzung des Gesetzes der Erhaltung der Kraft unmöglich durch das angesäuerte Wasser gehen, mit welchem er experimentirte. Bei der zweiten konnte die elektromotorische Kraft bis auf 4 Daniells gebracht werden. Doch waren die Erscheinungen bei beiden Maschinen wesentlich dieselben, was uns vermuthen läßt, daß auch der Strom dieser zweiten Maschine durch das Wasser nicht gehen konnte, sondern nur die Elektroden polarisirte. Bei meiner Röhre mit salpetersaurem Silber wird wohl ähnliches vorgegangen seyn, da die Elektroden auch polarisirbar waren, obgleich in weit geringerem Grade als Platin-Elektroden in angesäuertem Wasser.

Es giebt noch eine Kategorie von Erscheinungen, wo der Strom bei seinem Durchgange durch Flüssigkeiten Arbeit verrichten kann; das ist die sogenannte elektrische

Endosmose. Diese Erscheinung wurde im Jahre 1809 von Hrn. Fr. Reufs ¹⁾, Prof. an der hiesigen Universität, entdeckt, und deren Gesetze auf experimentellem Wege von Wiedemann ²⁾ studirt. Wie bekannt, besteht hier die Grundthatsache darin, daß der Strom, indem er durch ein Gefäß mit Flüssigkeit geht, welches mittelst eines porösen Diaphragmas in zwei Hälften getheilt ist, die Flüssigkeit so zu sagen durch das Diaphragma hindurchtreibt und zwar in der Mehrzahl der Fälle vom positiven Pol zum negativen.

Stellen wir uns eine U-förmige Röhre Fig. 5, mit Wasser gefüllt, vor; bei *D* ist ein Diaphragma angebracht.



Wenn der Strom in der Richtung des Pfeiles geht, so senkt sich der Wasserstand in dem Schenkel *A*, hebt sich hingegen in dem Schenkel *B*. Wenn der Niveauunterschied ein gewisses Maximum *BP* erreicht hat, welches von der Beschaffenheit der Flüssigkeit und des Diaphragmas abhängt und der Stromstärke proportional ist, so hört die Bewegung des Wassers auf. Wenn sich hingegen bei *p* eine Seitenöffnung befindet und wir durch Zugießen von Wasser in den linken Schenkel

den Wasserstand nicht unter *A* sinken lassen, so wird das Wasser bei *p* beständig herausfließen. Die Arbeit *q* des Stromes in der Zeiteinheit wird bei einer solchen Versuchsform dem Producte aus dem Volumen des ausgeflossenen Wassers und dem Drucke der Flüssigkeitssäule *Bp* gleich seyn. Bezeichnen wir mit *p* und *P* den Druck der Wassersäulen *Bp* und *BP* (in Gewichtseinheiten auf die Flächeneinheit ausgedrückt). Wenn der Ueberschuß des Druckes in dem rechten Schenkel der Röhre den Maximalwerth *P* erreicht, so können wir uns vorstellen, daß durch die Wirkung dieses Druckes einer-

1) *Mémoires de la société des naturalistes de Moscou T. II*, 1809, p. 327.

2) *Pogg. Ann.* Bd. 87, S. 321. Siehe auch *Galv.* I, S. 576.

seits und die des Stromes andererseits, gleiche Flüssigkeitsvolumina V in entgegengesetzter Richtung durch das Diaphragma durchgetrieben werden. Machen wir in B eine Oeffnung, so beseitigen wir den Druck P ; es wird dann durch diese Oeffnung innerhalb der Zeiteinheit das Wasservolum V herausfließen. Haben wir hingegen einen Drucküberschuß p , der kleiner als P ist, so wird in Folge seiner Wirkung ein Volumen v durch das Diaphragma durchströmen, das durch die Gleichung

$$\frac{v}{V} = \frac{p}{P} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

bestimmt wird; in Folge der Stromwirkung wird hingegen das frühere Volumen V durchgehen. Die GröÙe $w = V - v$ wird also das Volumen des aus der Oeffnung bei p herausgeflossenen Wassers ausdrücken.

Die GröÙe der Arbeit q ist gleich $pw = p(V - v)$, oder wenn wir die Gleichung (5) benutzen:

$$q = \frac{V}{P} \cdot p(P - p) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

Bei $p = 0$ und $P = p$ haben wir $q = 0$; bei $p = \frac{1}{2}P$ erreicht q seinen höchsten Werth. Indem wir auf diesen Fall die Gleichung (3) anwenden, welche die Beziehung zwischen Arbeit und elektromotorischer Kraft ausdrückt, erhalten wir

$$\frac{V}{P} \cdot p \cdot (P - p) = \frac{e(E - e)}{R} \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

Befindet sich dagegen der Drucküberschuß in dem linken Schenkel, so werden q , p und e ihr Zeichen wechseln; sodann wird

$$\frac{V}{P} \cdot p \cdot (P + p) = \frac{e(E + e)}{R} \quad . \quad . \quad . \quad (8).$$

Also muß bei der elektrischen Endosmose, wenn nur der Druck von beiden Seiten des Diaphragmas ungleich ist, jedesmal eine elektromotorische Kraft e erscheinen, deren GröÙe und Zeichen durch die Gleichungen (7) und (8) bestimmt werden.

Obwohl, so viel mir bekannt, noch keine directen Experimente gemacht worden sind, um die Richtigkeit dieser Gleichungen experimentell zu prüfen, so wird doch die Existenz der elektromotorischen Kraft e durch eine andere Reihe von Erscheinungen bestätigt, deren enger Zusammenhang mit der elektrischen Endosmose sich aus dem Gesetz der Erhaltung der Kraft und den oben angeführten Beziehungen zwischen Arbeit und elektromotorischer Kraft, die aus demselben hervorgehen, herausstellt.

Die Arbeit bei der elektrischen Endosmose bietet einen äußerst wesentlichen Unterschied von der Arbeit bei der Elektrolyse von Salzen in verticalen Säulen, welche wir betrachtet haben, dar; diese Arbeit kann nämlich auch ohne Strom bewerkstelligt werden. Der Druck q und der Durchgang der Flüssigkeiten durch das Diaphragma, können durch mechanische Mittel hervorgebracht werden. Aus den angegebenen Gleichungen (7) und (8) ist ersichtlich, daß die Richtung des Stromes, den die elektromotorische Kraft e erzeugt, immer mit derjenigen Richtung zusammenfällt, in welcher das Wasser *in Folge des äußeren Druckes p* durch das Diaphragma zu fließen sich bestrebt, unabhängig davon, ob diese Richtung mit derjenigen zusammenfällt, in der sich die Flüssigkeit in Folge des Batteriestromes bewegt. Außerdem ist auch hier die GröÙe q unter sonst gleichen Bedingungen, der Stromstärke $\frac{E - e}{R}$ direct proportional (siehe Wiedemann's Versuche) und deshalb ist hier e , ebenso wie in dem Falle der Elektrolyse, von der GröÙe E unabhängig. Wenn aber e sowohl von dem Zeichen als auch von dem Werthe von E unabhängig ist, so ist die Annahme, daß diese elektromotorische Kraft auch ohne E , bei der einzigen Bedingung, daß der Druck von beiden Seiten des Diaphragmas verschieden ist, bestehen könne, vollkommen natürlich. Die Gleichungen (7) und (8) verlieren ihren Sinn nicht, wenn wir $E = 0$ machen, denn der Coefficient $\frac{V}{P}$, obgleich er

sich in $\frac{O}{O}$ verwandelt, behält dennoch eine völlig bestimmte Bedeutung; nach Wiedemann's Versuchen sind nämlich V und P der elektromotorischen Kraft E proportional, deßwegen ist $\frac{V}{P}$ von E unabhängig. Nehmen wir an, daß $E = 0$ ist, so haben wir $\frac{V}{P} \cdot p^2 = \frac{e^2}{R}$ d. h. e wird proportional mit p seyn.

Bei ungleichem Druck zu beiden Seiten des Diaphragmas sieht also die Theorie die Möglichkeit der Existenz von Strömen voraus, deren Richtung mit der Richtung zusammenfällt, in der die Flüssigkeit durch das Diaphragma durchgetrieben wird und deren Stärke dem Drucküberschuß proportional ist. Solche Ströme existiren in der That. Dieselben wurden von Quincke im Jahre 1859 entdeckt¹⁾ und von ihm „Diaphragmen-Ströme“ benannt.

Die Experimente von Quincke haben erwiesen, daß diese Ströme den theoretischen Gesetzen unterworfen sind, die soeben aufgestellt worden. Eine gewisse von ihm untersuchte Sorte Alkohol²⁾, in der die elektrische Endosmose eine der gewöhnlichen entgegengesetzte Richtung hatte, ergab auch einen Diaphragmenstrom von einer der durchgetriebenen Flüssigkeit entgegengesetzten Richtung. Es wäre interessant genaue quantitative Versuche über die gegenseitigen Beziehungen zwischen der Arbeit q und der elektromotorischen Kraft e in diesen Erscheinungen anzustellen; diese Experimente müssen mit der Bestimmung der GröÙe $\frac{V}{P}$ beginnen, welche die Bedeutung eines empirischen Coëfficienten für den gegebenen Apparat hat.

Die angeführten Beispiele der unmittelbaren Verwandlung von mechanischer Arbeit in Energie des galvanischen Stromes sind ohne Zweifel nicht die einzigen in der Natur. Es öffnet sich hier ein weites Feld für neue Untersuchungen. Die Analogie mit den schon erforschten Erscheinungen

1) Pogg. Ann. Bd. 107, S. 100. Wiedemann Galv. I, S. 946.

2) Pogg. Ann. Bd. 113, S. 559.

nöthigt uns aber zu dem Schlusse, daß nicht jede Arbeit sich in die Energie des galvanischen Stromes verwandeln kann, sondern nur solche, welche der Strom selbst zu verrichten vermag.

Eine jede chemische Reaction stellt eine von den Molecularkräften verrichtete Arbeit dar; aber alle allgemein gebräuchlichen Reactionen, welche einen Strom zu erzeugen im Stande sind, sind derartig, daß sie selbst, so wie auch ihre Gegenreaction unter Einwirkung des Stromes vor sich gehen können.

Gegenwärtig zweifelt schwerlich Jemand daran, daß der galvanische Strom, so wie die Wärme, nur zwei verschiedene Formen von kinetischer Energie sind. Als Quelle des Stromes dient immer die Verwandlung einer mechanischen Arbeit in lebendige Kraft ¹⁾).

Eine Theorie, die alle diese Erscheinungen umfassen soll, muß sich zur Aufgabe stellen, diesen zu allgemeinen Vorstellungen eine mehr concrete Form zu geben. Als natürlicher Ausgangspunkt müssen die einfacheren Erscheinungen dienen. Bei der galvanischen Induction stoßen wir auf die dunkle und stets controvertirte Frage der Wechselwirkung auf endlichen Entfernungen. In Fällen von chemischer Wechselwirkung ist uns nur die Integralgröße der Arbeit in Form der thermochemischen Aequivalente der vor sich gehenden Reactionen gegeben; unbekannt sind uns hingegen die einzelnen die Größe der Arbeit bedingenden Factoren, d. h. die Größe der Kraft und das Gesetz ihrer Aenderung mit der Zeit sowie die Verschiebungen der Molecüle. In dem oben untersuchten Falle der Elektrolyse in einer verticalen Colonne einer Salzlösung, so wie bei der elektrischen Endosmose, ist uns außer der Integralgröße der Arbeit auch noch die Größe der Kraft bekannt, welche hier entweder constant ist, oder einem uns bekannten Gesetz folgt; deshalb sind diese Fälle einfacher, als die vorhergehenden.

1) Eine einzige Ausnahme scheinen die thermoelektrischen Ströme zu bilden, wo offenbar kinetische Energie sich in kinetische verwandelt.

Wenn es mir gelungen ist, durch die vorliegende Arbeit einen neuen factischen Stützpunkt für künftige Theorien darzubieten, so sehe ich mein Ziel als vollkommen erreicht an.

Physikalisches Universitäts-Laboratorium,
Moskau, October 1875.

III. *Versuche über elektrische Uhren;* *von Dr. Joseph Brunn,*

Rector der höheren Lehranstalt in Opladen.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche bilden die Fortsetzung von Experimenten, welche ich auf der Berliner Sternwarte an einem von Tiede angefertigten elektrischen Pendel theils zu machen, theils zu beobachten Gelegenheit hatte. Es ist deshalb geboten, zunächst das genannte Pendel kurz zu beschreiben, zumal das in §. 2 angeführte elektrische Pendel in wesentlichen Theilen seiner Construction sich an das Tiede'sche anschließt.

§. 1. Elektrisches Pendel von Tiede.

Dieses Pendel wurde im Jahre 1864 von Tiede für die Sternwarte zu Berlin angefertigt. Dasselbe, ein Sekundenpendel, schwingt in einem hermetisch verschlossenen Glascylinder unter constantem Luftdruck, durch welche Einrichtung der Einfluß der Barometerschwankungen auf seinen Gang aufgehoben werden soll. Das Pendel wird mit Hülfe des elektrischen Stromes in Bewegung gehalten, so jedoch, daß (theoretisch wenigstens) die Variationen der Stromstärke keinen Einfluß auf seinen Gang haben. Fig. 1, Taf. V giebt eine *schematische* Abbildung des Mechanismus, welcher das Pendel in Schwingung erhält.