

IV. *Die Absorption electrischer Schwingungen in Electrolyten; von E. Cohn.*

(Aus den Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Nr. 15, 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Aus der Thatsache, dass in Electrolyten Electricität sich nur gleichzeitig mit träger Masse bewegt, ist oft gefolgert worden, dass für diese Leiter das Ohm'sche, und somit das Joule'sche Gesetz nicht allgemein gelten könne, dass vielmehr Abweichungen auftreten müssten, sobald nur die electrischen Kräfte hinreichend schnell Grösse oder Richtung wechselten. Alle Bemühungen jedoch, solche Abweichungen experimentell nachzuweisen, haben lediglich zu negativen Ergebnissen geführt.

Zunächst hat F. Kohlrausch bewiesen, dass mit Strömen, die ihre Richtung einige hundertmal in der Secunde wechseln, Widerstandsmessungen von grösster Genauigkeit ausgeführt werden können. — Ich selbst konnte dann zeigen¹⁾, dass der Widerstand zweier Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat bei 25000 Stromwechseln in der Secunde noch derselbe war, wie bei beliebig langsamem Wechsel. Durch eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung von J. J. Thomson²⁾ ist die Grenze noch sehr viel weiter vorgeschoben worden. Er mass die Absorption electrischer Wellen von 100 bis 200 Millionen Schwingungen in der Secunde durch Electrolyte und konnte daraus Widerstandswerthe für die letzteren ableiten, die mit den für stationäre Ströme gefundenen übereinstimmten.

Stellt man sich aber auf den Boden der electromagnetischen Lichttheorie, so kann man Schwingungszahlen angeben, für welche der Widerstand nicht mehr jenen constanten Werth hat: diejenigen der sichtbaren Strahlen. — Der Widerspruch, der zwischen dem Leitungsvermögen der Electrolyte und ihrer Durchsichtigkeit besteht, ist bereits hervorgehoben, als zum ersten mal die Identität von electrischen

1) E. Cohn, Wied. Ann. **21.** p. 667. 1884.

2) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. **45.** p. 269. 1889.

Wellen und Lichtwellen behauptet wurde.¹⁾ Er drängt sich um so störender auf, seit Dank Hertz' Entdeckungen, diese Identität sich nicht mehr als das Ergebniss mathematischer Entwicklungen, sondern als Gegenstand unmittelbarer Anschauung darstellt.

Wo die Thatsache erwähnt wird, dass ein Electrolyt dem Ohm'schen Gesetz *a)* folgt, — resp. *b)* widerspricht, findet sich häufig die Bemerkung, dass die Zeit einer Schwingungsperiode *a)* sehr gross, — resp. *b)* sehr klein sein müsse gegen die Dauer gewisser molecularer Vorgänge im Electrolyten.²⁾ Es scheint jedoch bisher nicht bemerkt zu sein, dass seit langer Zeit Beobachtungsdaten vorliegen, aus denen sich die Grenze für die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes ableiten lässt. — Diese Ableitung soll im Folgenden gegeben werden. Sie zeigt, dass einerseits in J. J. Thomson's Beobachtungen ein constanter Widerstandswerth zu erwarten war, — und dass andererseits gegenüber Lichtschwingungen ein solcher nicht zu erwarten ist. — Die einzige Voraussetzung der Rechnung ist die Annahme der *unbedingten Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes*.³⁾ — Im übrigen fusst sie auf den Werthen, die F. Kohlrausch für die molecularen Leitungsvermögen, und Hittorf für die Ueberführungszahlen der Electrolyte gefunden hat. — Irgendwelche Molecularhypothesen liegen der Rechnung nicht zu Grunde.

Sei in einem Punkt des Electrolyten *R* die electriche Intensität (auf die Electricitätsmenge Eins wirkende Kraft), σ die Stromdichte⁴⁾, dann wird im Volumenelement Eins in der Zeit dt von electricen Kräften die Arbeit $R\sigma \cdot dt$ geleistet. Dieselbe wird theils in Joule'sche Wärme (dQ) umgesetzt, theils zur Vermehrung der Energie geordneter Bewegung der Ionen (de) verwandt. — Also:

$$R\sigma \cdot dt = dQ + de.$$

Ist *R* periodisch nach der Zeit, so gilt dasselbe von *e*, wäh-

1) Maxwell, Phil. Trans. 1865. p. 504.

2) s. zu *a)* F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 169. 1885; — zu *b)* Maxwell, l. c.

3) Unten Gleichung (2) und (4).

4) Alle Grössen seien in absolutem Maass, cm-g-sec, gemessen.

rend Q unbegrenzt mit der Zeit wächst. Summirt man folglich für genügend lange Zeit, so wird:

$$(1) \quad Q = \int_0^t R \sigma dt.$$

Enthält der Werth des Integrals periodische Glieder, so fallen auch diese ausser Betracht.

Bezeichnen u_1 und u_2 die Geschwindigkeiten der beiden Ionen, η die Anzahl von Grammäquivalenten, die nach dem Faraday'schen Gesetz mit der Electricitätsmenge Eins wandert, N die Anzahl von Grammäquivalenten des Electrolyten im Volumen Eins, welche an der Electrolyse theilnimmt¹⁾, so ist die Summe von Grammäquivalenten beider Ionen, die in der Zeit Eins einen Querschnitt Eins senkrecht zur Strömungsrichtung in entgegengesetzter Richtung kreuzen:

$$(2) \quad N(u_1 + u_2) = \eta \cdot \sigma.$$

Also:

$$(3) \quad \begin{cases} Q = Q_1 + Q_2, & \text{wo:} \\ Q_1 = \frac{N}{\eta} \int_0^t R u_1 dt; & Q_2 = \frac{N}{\eta} \int_0^t R u_2 dt. \end{cases}$$

Sei F_1 die mechanische Kraft electrischen Ursprungs, die auf die Masse Eins des ersten Ions wirkt, und bezeichne A_1 das Aequivalentgewicht desselben, so ist:

$$(4) \quad R = \eta A_1 \cdot F_1.$$

u_1 ist als Function von F_1 darzustellen. Die Differentialgleichung, welche zwischen beiden besteht, folgt aus der Betrachtung eines Specialfalls:

R (und folglich F_1) sei constant; dann erreicht erfahrungsmässig (und zwar in unmessbar kurzer Zeit) u_1 einen stationären Endwerth U_1 , der der beschleunigenden Kraft F_1 proportional ist; damit dies der Fall sei, muss die Bewegung

1) Dieselbe ist in der numerischen Ausrechnung gleich der Anzahl N' von Grammäquivalenten gesetzt, die im Volumen Eins enthalten ist. In neuerer Zeit hat man wahrscheinlich gemacht, dass beide Zahlen nur in sehr verdünnten Lösungen identisch sind, während im allgemeinen $N < N'$ ist. Für die hier gezogenen Schlüsse ist der Unterschied zwischen beiden Annahmen ohne Bedeutung.

einen Widerstand finden, welcher der Geschwindigkeit u_1 proportional ist. D. h. die Beschleunigung des Ions ist allgemein:

$$(5) \quad \frac{\partial u_1}{\partial t} = F_1 - \frac{u_1}{a_1},$$

wo a_1 eine Constante. Der Werth derselben ergibt sich ebenfalls aus dem Specialfall. Sei nämlich F_1 constant, so folgt:

$$(6) \quad u_1 = a_1 F_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{a_1}}\right)$$

und folglich: $U_1 = a_1 \cdot F_1$, oder:

$$(7) \quad a_1 = \frac{U_1}{F_1} = \frac{\text{Ionengeschwindigkeit im stationären Strom}}{\text{beschleunigende Kraft electrischen Ursprungs}}.$$

a_1 drückt sich durch electrische Grössen in folgender Weise aus. Sei:

$$U = U_1 + U_2$$

die Summe der beiden stationären Ionengeschwindigkeiten; n_1 und n_2 die Ueberführungszahlen, wo:

$$(8) \quad n_1 + n_2 = 1,$$

und Σ der stationäre Werth von σ , dann ist:

$$(9) \quad U_1 = n_1 U \quad \text{und} \quad \Sigma \eta = N U.$$

Aus (4), (9) und (7) folgt:

$$a_1 = \frac{\eta^2 n_1 A_1 \cdot \Sigma}{N R},$$

oder, wenn das spezifische Leitungsvermögen für stationären Strom mit k bezeichnet wird:

$$(10) \quad a_1 = \frac{\eta^2 n_1 A_1 k}{N}.$$

Nachdem uns die Betrachtung der stationären Strömung die Form der reibungsartigen mechanischen Kraft und die Grösse der auftretenden Constante geliefert hat, wenden wir die allgemeine Gleichung (5) auf den Fall periodischer Ströme an. Sei:

$$(11) \quad R = P \cdot \sin \nu t,$$

so wird die Lösung von (5) (unter Benutzung von (4) und (10)):

$$(12) \quad \begin{cases} u_1 = B_1 \sin \nu t + C_1 \cos \nu t + D_1 e^{-\frac{t}{a_1}}, \text{ wo:} \\ B_1 = \frac{\eta n_1 k}{N} \cdot \frac{P}{1 + (a_1 \nu)^2}. \end{cases}$$

Folglich nach (3):

$$Q_1 = \frac{N}{\eta} \int_0^t P \sin vt (B_1 \sin vt + C_1 \cos vt + D_1 e^{-\frac{t}{a_1}}) dt,$$

oder mit Fortlassung der verschwindenden und periodischen Glieder:

$$Q_1 = t \cdot \frac{P^2 k}{2} \cdot \frac{n_1}{1 + (a_1 v)^2}.$$

Ebenso erhält man Q_2 , und folglich:

$$(13) \quad Q = t \cdot \frac{P^2 k}{2} \left[\frac{n_1}{1 + (a_1 v)^2} + \frac{n_2}{1 + (a_2 v)^2} \right].$$

Solange $(a_1 v)^2$ und $(a_2 v)^2$ gegen Eins verschwinden, ist wegen (8) der Ausdruck in der Klammer gleich Eins, und Q erhält den von der Schwingungszahl unabhängigen Werth, der sich ohne Berücksichtigung der Trägheit der bewegten Massen ergibt, und welcher dem Ohm'schen Gesetz entspricht. Sobald aber die Schwingungszahl v/π über die bezeichnete Grenze wächst, sinkt Q unter diesen Werth; — die hindurchgesandte Energie wird in geringerem Grade absorbiert.

Bei F. Kohlrausch¹⁾ finden sich die Grössen $1/a$ für eine grosse Anzahl von Ionen aus Leitungsvermögen, Wanderungszahl und Aequivalentgewicht gemäss Gleichung (10) berechnet, und (in der letzten Spalte der Tabelle XIV, p. 206) in einer auf Gravitationsmaass gegründeten Einheit zusammengestellt. Sie werden auf absolutes Maass (sec^{-1}) zurückgeführt durch Multiplication mit $98 \cdot 10^8$.²⁾ — Danach liegen die Grössen a in dem Intervall:

$$10^{-15} \text{ bis } 10^{-13} \text{ Sec.}$$

In Thomson's Versuchen stieg v bis zu $6 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$. Die Zahlen $(av)^2$ waren folglich gegen Eins verschwindende Grössen, und es war zu erwarten, dass die Joule'sche Wärme den gleichen Betrag wie für stationäre Ströme habe würde, — wie es auch die Beobachtung ergab.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 1. 1879.

2) Die specifischen Leitungsvermögen sind von F. Kohlrausch aus Beobachtungen mit langsamen Wechselströmen abgeleitet; dass aber die Ergebnisse identisch sind mit den aus stationären Strömen erhaltenen, ist von Kohlrausch selbst und anderen nachgewiesen.

Für das sichtbare Spectrum sind die Grössen ν von der Ordnung 10^{15} sec^{-1} . Es ist folglich anzunehmen, dass durch die Trägheit der bewegten Massen die Absorption der Strahlung unter den aus stationären Zuständen abgeleiteten Betrag herabgedrückt werde. — Man darf aber nicht erwarten, aus der Gleichung (13) für diesen Fall numerisch richtige Werthe zu erhalten. Die Widerstände, welche sich der Ionenbewegung entgegenstellen, und die in der obigen Darstellung ihr Maass in der Constante $1/a$ finden, werden wir thatsächlich nicht als gleichmässig wirkend ansehen dürfen. Dieselben werden vielmehr, nach den Anschauungen, die man sich über Molecularbewegungen gebildet hat, schnell und unregelmässig wechseln. Solange die Zeiten, aus denen wir einen genügend angenäherten Mittelwerth ziehen können, sehr klein sind gegen die Periode des Stromwechsels, wird nur dieser constante Mittelwerth in Betracht kommen, — und diesen haben wir aus der Beobachtung stationärer Zustände bestimmt und unserer Rechnung zu Grunde gelegt. — Sobald man die Erscheinungen der „auswählenden Absorption“ erklären will, wird man die zeitlichen Abweichungen von diesem Mittelwerth in Betracht ziehen, d. h. Hypothesen über die molecularen Vorgänge im Electrolyten machen müssen. — Der Werth der vorstehenden Ableitung liegt meines Erachtens darin, dass sie von solchen Hypothesen frei ist.

Strassburg i. E., Juni 1889.

**V. Ueber die Artunterschiede
der beiden Electricitäten; von K. Wesendonck.**

Die im 3. Hefte des 37. Bandes p. 463—481 erschienene Abhandlung des Hrn. Wächter gibt mir zu einigen Bemerkungen Veranlassung, die ich im Folgenden mitzutheilen mir erlaube.

Aehnliche Experimente, wie sie hier Hr. Wächter beschreibt, sind zum Theil von mir bereits vor einiger Zeit