Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Elektricität und Magnetismus

Winkelmann, Adolph August

1893

Elektrische Endosmose und Strömungsströme

urn:nbn:at:at-ubi:2-7856

23) KOLBE u. KEMPF, Journ. f. pr. Chemie; KOLBE's Journ. 4, pag. 46. 1871.
24) CARSTANJEN u. AARLAND, Journ. f. pr. Chemie N. F. 4, pag. 376. 1871.
25) AARLAND, Journ. f. pr. Chem. N. F. 6, pag. 265. 1872; 7, pag. 142. 1873.
26) MOORE, Sill. Journ. (3) 3, pag. 171. 1872.
27) BROWN, Chem. Ber. 5, pag. 484. 1872.
28) SLAVIK, Chem. Ber. 7, pag. 1051. 1874.
29) GOPPELSRÖDER, Compt. rend. 81, pag. 944. 1875; 82, pag. 1199. 1876.
30) COQUILLON, Compt. rend. 81, pag. 408. 1875; 82, pag. 228. 1876.
31) BUNGE, Chem. Ber. 3, pag. 911. 1870. 9, pag. 1598. 1876;
32) REBOUL u. BOURGOIN, Compt. rend. 84, pag. 1231. 1877.
33) COPPOLA, Gaz. chim. ital. 8, pag. 60. 1878.
34) v. MILLER, KOLBE's Journ. 19, pag. 328. 1879.
35) RENARD, Ann. chim. phys. (5) 16, pag. 289. 1879; Compt. rend. 82, pag. 562. 1876: Compt. rend. 90, pag. 175 ff.; 92, pag. 965. 1881.
36) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. N. F. 20, pag. 378. 1879; 22, pag. 476. 1880; 29, pag. 229. 1884; 34, pag. 135. 1886; Festschrift f. C. LUDWIG. Leipz. 1887.
37) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 16, pag. 450. 1879.
38) GERDES, Dissertation Leipzig 1882.
39) BARTOLI u. PAPASOGLI, N. Cim. (3) 11, pag. 135; 181, pag. 218. 1882; (3) 13, pag. 185. 1883; L'OROSI, 7, Fasc. u. Juni Sept. 1884; Compt. rend. 102, pag. 363. 1886; Gazz. chim. ital. 15, pag. 461. 1886.
40) GORE, Chem. News 50, pag. 150. 1884.
41) BIZZARINI u. CAMPANI, Beibl. 8, pag. 45. 1884.
42) GLADSTONE u. TRIBE, Journ. Chem. Soc. 272, pag. 445. 1885.
43) MILLOT, Compt. rend. 101, pag. 432. 1885; 103, pag. 153. 1886.
44) GOPPELSRÖDER, Reichenberg 1885.
45) HABERMANN, Wien. Monatsh. d. Chemie 7, pag. 529. 1886.
46) GORE, Proc. Birmingh. Soc. (3) 5, pag. 371. 1886.
47) DRECHSEL, Journ. f. pr. Chemie (2) 38, pag. 65. 1888.
48) STEWART, Proc. Edinb. Soc. 1887/88, pag. 399.
49) GOPPELSRÖDER, Mühlhausen 1889.
50) BROWN u. WALKER, Proc. Edinb. Soc. 17, pag. 54. 1889/90; ibid. pag. 295. 1889/90

GRAETZ.

Elektrische Endosmose und Strömungsströme.

A. Elektrische Endosmose.

Neben der elektrolytischen Dissociation und Fortführung der Ionen findet in einer von einem elektrischen Strome durchflossenen Flüssigkeit in gewissen Fällen, nämlich wenn die Flüssigkeit sich in engen Röhren oder Poren befindet, noch eine Fortführung der ganzen Flüssigkeit und auch etwaiger in ihr suspendirter Theile in der Richtung des Stromes oder dieser Richtung entgegen statt.

Am einfachsten ist diese Thatsache zu beobachten, wenn man in ein U-Rohr Wasser bringt und in die Biegung des U-Rohres Watte füllt. Sobald man durch Elektroden den Strom in die beiden Schenkel einleitet, findet ausser der Wasserzersetzung noch eine Bewegung des Wassers statt und zwar in der Richtung des Stromes statt, d. h. an der positiven Elektrode sinkt das Wasser, an der negativen hebt es sich.

Diese Erscheinung wird als elektrische Endosmose oder elektrische Ueberführung bezeichnet, weil sie sich zuerst bei Diaphragmen zeigt, bei denen auch die gewöhnliche Endosmose leicht stattfindet. Die Thatsache wurde von REUSS 1807 entdeckt,[1]) von PORRET 1816 bestätigt,[2]) aber erst von G. WIEDEMANN 1852 genauer untersucht,[3]) nachdem gelegentlich die Frage von DANIELL, BECQUEREL und ARMSTRONG berührt wurde (s. die Citate in der angegebenen Arbeit von G. WIEDEMANN).

WIEDEMANN fand zunächst qualitativ, dass sich diese Fortführung der Flüssigkeit in der Richtung des Stromes zeigte bei Platten aus Thon, Gyps und bei Blasen, und zwar waren die angewendeten Flüssigkeiten: Wasser, Kupfervitriol, Zinkvitriol, Lösungen von schwefelsaurem Kali und Natron, welche die Erscheinung schwächer zeigten als Wasser, ferner verdünnter Alkohol und auch absoluter Alkohol, welche sie stärker zeigten als Wasser. Verdünnte Schwefelsäure gab die Erscheinung nicht.

Die messenden, quantitativen Versuche wurden mit einem Apparat ausgeführt, der aus einem weiten Glassgefäss bestand, in dessen Innern eine cylindrische Thonzelle stand. Um die Thonzelle herum befand sich aussen die eine (cylindrische) Elektrode, in ihr stand die zweite cylindrische Elektrode.

An die Thonzelle war oben eine kleine tubulirte Glasglocke angekittet, durch deren Oeffnung ein senkrechtes Rohr mit einem horizontalen Ansatzrohr ging. Bei Stromdurchgang stieg die Flüssigkeit in dem senkrechten Rohr in die Höhe, floss durch das Ansatzrohr seitlich aus und wurde in einem gewogenen Gefäss aufgefangen und gewogen. Es ergab sich als erstes Gesetz:

I. Die Menge der in gleichen Zeiten durch den galvanischen Strom in den Thoncylinder hineingeführten Flüssigkeit ist der Intensität des Stromes direkt proportional.

War die Stromstärke (in willkürlichem Maass) i, die in je $\frac{1}{4}$ Stunde ausgeflossenen Mengen der Flüssigkeit m, so ergab sich $\frac{m}{i}$ für jede Flüssigkeit und jeden Thoncylinder constant.

1) Destillirtes Wasser.

i	m	$\frac{m}{i}$
144	17·77 *gr*	1·23
108	13·26 „	1·23
83	10.59 „	1·27
60	7·46 „	1·24
48	5·89 „	1·23
36	4·47 „	1·24
29	3·38 „	1·17
	Mittel	1·23

2) Kupfervitriollösung, (20 *gr* ($SO_4Cu + 5H_2O$) auf 100 *gr* Lösung.

i	m	$\frac{m}{i}$
148	3·30 *gr*	2.23
138	3·01 „	2·18
118	2·48 „	2·10
64·5	1.36 „	2·11
	Mittel	2·16

1) REUSS Mém. de la société des naturalistes à Moscou 2, pag. 327. 1809.

2) PORRET, GILB. Ann. 66, pag. 272. 1816.

3) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 87, pag. 321. 1852.

3) Kupfervitriollösung, 7·27 Grm. ($SO_4Cu + 5H_2O$) auf 100 Grm. Lösung.

i	m	$\frac{m}{i}$
817	4·145 *gr*	5·07
687	3·510 „	5·11
660	3·245 „	4·92
636	3·175 „	5·00
432	2·190 „	4·96
		Mittel 5·01.

Die zweite Frage war die, wie die Grösse $\frac{m}{i}$ abhängt von der Oberfläche des benutzten Thoncylinders. Es wurden dazu grössere und grössere Theile der Oberfläche der Thonzelle durch Wachs undurchdringlich gemacht, und es zeigte sich

II. Die von demselben galvanischen Strom in der Zeiteinheit durch den Thoncylinder geführte Flüssigkeitsmenge ist unabhängig von der Grösse der Oberfläche derselben.

Es ergab sich nämlich

1) bei Wasser

	$\frac{m}{i}$
Bei ganzer Oberfläche des Thoncylinders . . .	1·23
„ $\frac{3}{4}$ „ „ „ . . .	1·22
„ $\frac{3}{8}$ „ „ „ . . .	1·24
„ $\frac{3}{16}$ „ „ „ . . .	1·10
„ $\frac{1}{16}$ „ „ „ . . .	1·11

2) Bei einer $CuSO_4$-Lösung.

	$\frac{m}{i}$
Bei ganzer Oberfläche des Thoncylinders . . .	2·30
„ $\frac{2}{3}$ „ „ „ . . .	2·31
„ $\frac{1}{3}$ „ „ „ . . .	2·35
„ $\frac{1}{6}$ „ „ „ . . .	2·28
„ $\frac{1}{12}$ „ „ „ . . .	2·31

In ähnlicher Weise ergab sich

III. Der Quotient $\frac{m}{i}$ ist unabhängig von der Dicke der Thonplatte.

Es wurde z. B. eine Platte durch Abschaben in der Dicke verringert und es ergab sich bei der

Dicke =	4·3 *mm*	3·9 *mm*	2·8 *mm*
$\frac{m}{i}$ =	1·87 „	1·92 „	1·91 „

Um verschiedene Flüssigkeiten zu studiren und mit einander vergleichen zu können, musste der Einfluss der bei verschiedenen Flüssigkeiten verschiedenen Reibung, welche für sich schon eine Verschiedenheit der ausfliessenden Mengen bedingt, eliminirt werden.

Zu dem Zwecke wurde nicht die Menge der ausfliessenden Flüssigkeit beobachtet, sondern es wurde der hydrostatische Druck gemessen, welcher nothwendig war, um die Flüssigkeit gerade am Ausfliessen zu hindern. Es wurde daher an das Ansatzrohr des früheren Apparates ein Manometer angesetzt. Das Quecksilber in diesem steigt so lange in dem entfernten Schenkel in die Höhe, bis sein Druck gerade so viel Flüssigkeit zurücktreibt, als der Strom heraustreibt. Die Grösse des hydrostatischen Drucks giebt direkt ein Maass für den osmotischen Druck des Stromes.

Es zeigte sich auch hier zunächst, dass die Drucke den Stromstärken proportional sind.

Bei drei verschiedenen $CuSO_4$-Lösungen ergaben sich folgende Druckhöhen *h* bei den angewendeten Stromstärken *i*.

1) 19 *gr* $CuSO_4 + 5H_2O$ in 100 *gr* Lösung.

i	h	$\frac{h}{i}$
128	176·5 *mm*	1·38
109	147·5 „	1·35
97	132·1 „	1·37
73	100·5 „	1·38
65·3	89·0 „	1·36
58·3	80·5 „	1·38
45	61·0 „	1·36
26·5	37·5 „	1·41
14·3	19·5 „	1·36
	Mittel	1·37

2) 9·3 *gr* $CuSO_4 + 5H_2O$ in 100 *gr* Lösung.

i	h	$\frac{h}{i}$
67	132·0 *mm*	1·97
60	122·0 „	2·03
39	78·0 „	2·00
32	62·5 „	1·95
15·5	30·0 “	1·94
	Mittel	1·98

3) 3·4 *gr* $CuSO_4 + 5H_2O$ in 100 *gr* Lösung.

i	h	$\frac{h}{i}$
44	161 *mm*	3·66
40	148 „	3·70
28	112 „	4·00
24	89·5 „	3·73
20	77·0 „	3·85
	Mittel	3·80

Durch Veränderung der Oberfläche und der Dicke der Thonzellen ergab sich:

Die Druckhöhen, bis zu welchen die Flüssigkeiten unter dem Einfluss desselben galvanischen Stromes ansteigen, sind unter sonst gleichen Verhältnissen der freien Oberfläche des Thoncylinders umgekehrt und der Dicke des Thoncylinders direkt proportional.

Aus einer Anzahl von Versuchen mit Kupfervitriollösungen verschiedenen Gehalts, deren specifischer Widerstand gemessen wurde, ergab sich, dass die Druckhöhen den specifischen Widerständen direkt proportional sind.

In der folgenden Tabelle giebt *r* ein Maass für den specifischen Widerstand von $CuSO_4$-Lösungen, deren Gehalt an krystallisirtem $CuSO_4 + 5aq$ unter $\frac{g}{0}$ steht. Die übrigen Bezeichnungen sind dieselben, wie oben.

%	r	$\frac{h}{i}$	$\frac{h}{ir}$
16·25	18·0	1·35	7·50
9·22	27·0	1·98	7·33
6·6	32·5	2·44	7·50
4·4	55·5	3·79	6·83
1·8	100·0	6·86	6·80
		Mittel	7·19

Das Resultat aller dieser Versuche ist also:

Die Kraft, mit welcher ein galvanischer Strom eine in seinen Kreis eingeschaltete Flüssigkeit durch eine Wand mit gegebener Oeffnung von der positiven zur negativen Elektrode hinüberführt, wird durch eine Druckhöhe h gemessen, die der Intensität des Stromes i, dem specifischen Leitungswiderstand der Flüssigkeit r, der Dicke der Wand d direkt und der Oeffnung der Wand O umgekehrt proportional ist:

$$h = c\,\frac{ird}{O}.$$

Da $\frac{ird}{O}$ gleich der Potentialdifferenz e des elektrischen Stromes zu beiden Seiten der Oeffnung O von der Dicke d ist, so folgt

$$h = ce.$$

Die Druckhöhe ist der Spannungsdifferenz zu beiden Seiten der Thonzelle proportional.

Diese Versuche wurden nach derselben Anordnung, aber ausführlicher, von Freund wieder aufgenommen[1]). Da die Concentration der Lösungen bei längerem Stromdurchgang sich ändert, so wurden sowohl die Concentrationen derselben als die Leitungsfähigkeiten vor Beginn des Versuches (u und k_u), so wie nach Schluss des Versuches ausserhalb der Thonzelle (a und k_a), und innerhalb der Thonzelle (i und k_i) gemessen. Die Stromstärken J sind in Ampère umgerechnet.

$CuSO_4$-Lösungen.

		Concentration	$k\,10^8$	J Amp.	H mm	$\frac{Hk}{J}$
1	u	2·80	119·48	0·29379	77·10	3135·6
	i	2·57	112·35			2948·4
	a	2·93	123·15			3245·0
2	u	5·76	215·41	0·45328	74·67	3549·0
	i	5·23	199·13			3281·1
	a	5·61	211·14			3478·2
3	u	9·05	325·02	0·65311	68·00	3384·0
	i	8·54	309·38			3221·1
	a	9·33	333·31			3470·3
4	u	3·01	126·27	0·28437	75·45	3350·2
	i	2·79	119·36			3165·3
	a	3·10	128·85			3418·6
5	u	6·06	217·68	0·39243	64·80	3594·5
	i	5·63	204·79			3381·7
	a	6·30	225·06			3716·4
6	u	8·55	231·66	0·47358	55·29	3288·5
	i	8·17	269·71			3148·9
	a	8·75	287·00			3350·8

1) Freund, Wied. Ann. 7, pag. 53. 1879.

		Concentration	$k\,10^8$	$\mathfrak{J}$ Amp.	H *mm*	$\frac{Hk}{\mathfrak{J}}$
7	*u*	2·83	104·93	0·23656	64·24	2848·5
	i	2·76	103·01			2797·4
	a	2·96	108·29			2940·7
8	*u*	2·82	108·02	0·27419	73·40	2892·3
	i	2·57	101·32			2712·1
	a	2·94	111·50			2985·5

$ZnSO_4$-Lösungen.

		Concentration	$k\,10^8$	$\mathfrak{J}$ Amp.	H *mm*	$\frac{Hk}{\mathfrak{J}}$
1	*i*	9·505	276·49	0·46500	48·64	2892·1
	a	10·608	298·37			3121·2
2	*i*	14·543	367·27	0·60334	52·30	3183·6
	a	15·433	377·41			3271·6
3	*i*	19·557	419·90	0·64170	57·64	3771·7
	a	20·310	426·23			3828·5
4	*i*	19·645	420·58	0·62911	58·10	3884·2
	a	20·213	426·02			3934·5
5	*i*	10·739	306·49	0·51540	52·22	3327·5
	a	10·468	301·34			3053·1
6	*i*	5·435	181·35	0·35634	53·38	2716·6
	a	5·814	190·54			2854·3
7	*i*	5·381	181·85	0·37722	54·55	2623·6
	a	6·124	200·70			2902·2
8	*i*	1·727	66·3	0·18970	52·94	1855·8
	a	1·993	76·3			2129·3
9	*i*	13·607	356·92	0·57104	46·83	2927·0
	a	14·786	374·73			3073·1
10	*i*	24·447	447·65	0·64963	59·43	4095·3
	a	25·770	439·62			4021·8
11	*i*	19·164	426·09	0·64813	53·96	3547·2
	a	20·740	438·09			3647·0

$3\,Cu(NO_3)_2$-Lösungen.

		Concentration	$k\,10^8$	$\mathfrak{J}$ Amp.	H *mm*	$\frac{Hk}{\mathfrak{J}}$
1	*u*	6·806	67·98	0·12359	31·93	1756·4
2	*u*	1·878	148·59	0·25517	22·45	1307·3
3	*u*	4·060	291·86	0·39698	10·74	789·6
	i	3·372	246·98			668·2
	a	4·367	311·89			843·8
4	*u*	1·878	150·44	0·25330	18·78	1112·8
	i	1·252	102·77			761·9
	a	2·124	166·57			1234·9
5	*u*	0·806	69·96	0·13355	27·02	1415·4
	i	0·597	53·80			1088·5
	a	0·879	75·66			1530·7

$4 Zn(NO_3)_2$-Lösungen.

		Concentration	$k\,10^8$	J Amp.	H mm	$\frac{Hk}{J}$
1	*i*	0·93	73·60	0·09024	19·14	1561
	a	0·98	76·47			1622
2	*i*	2·02	154·81	0·52158	32·81	974
	a	2·60	193·50			1217
3	*i*	3·62	256·65	0·60947	16·62	700
	a	4·43	303·70			828
4	*i*	2·23	171·54	0·44070	29·74	1158
	a	2·42	178·80			1207
5	*i*	0·84	70·27	0·26922	46·13	1204
	a	0·01	80·80			1384
6	*i*	5·10	309·75	0·41812	8·32	617
	a	5·54	357·30			711

Aus diesen Versuchen ergiebt sich

1) Für $CuSO_4$-Lösungen ist $Q = \frac{Hk}{J}$ unabhängig von der Concentration.

2) Für $ZnSO_4$-Lösungen nimmt Q mit wachsendem Salzgehalt zu.

3) Für $Cu(NO_3)_2$- und $Zn(NO_3)_2$-Lösungen nimmt Q mit wachsendem Salzgehalt rasch ab.

4) Für sehr verdünnte Lösungen fallen die Grenzwerthe von Q für SO_4Cu, SO_4Zn, $(NO_3)_2Cu$ zusammen.

Ausserdem hängt Q wesentlich von der Temperatur ab.

Die Auffassung von G. Wiedemann, dass die elektrische Endosmose eine direkte Wirkung des Stromes, wurde jedoch mehrfach bestritten [von Graham[1]), Breda und Logemann[2]), Matteucci[3])] und zwar insbesondere desshalb, weil es weder Wiedemann noch anderen gelungen war, dieselben Erscheinungen ohne Diaphragmen nachzuweisen.

Diese Lücke wurde durch die Versuche von Quincke ausgefüllt[4]). Quincke arbeitete mit sehr hohen Potentialen, er wendete Leydener Flaschen oder vielpaarige Hydroketten an.

Ein U-förmiges Thermometerrohr wird mit Wasser gefüllt, Platindrähte werden eingesenkt und diese mit den Belegungen einer geladenen Leydener Flasche verbunden. Dann sinkt die Flüssigkeit, wie man durch ein Mikroskop erkennt, in dem Schenkel, der mit der positiven Belegung verbunden ist, und steigt in dem andern.

Etwas grösser und bequemer messbar wurden die Ausschläge dadurch gemacht, dass die Capillare horizontal, aber etwas nach oben geneigt, aufgestellt wurde und mit einem Gefäss mit constantem Niveau in Verbindung war. Die Veränderung im Stande des Endmeniskus wurde durch ein Mikroskop gemessen. Die Stärke des angewendeten Entladungsstromes der Leydener Batterie wurde durch die Zahl der Funken q einer Maassflasche gemessen. Es bedeutet im Folgenden Δh die Steighöhe des Meniskus in Millimetern, r den Radius der

1) Graham, Phil. Mag. 8, pag. 151. 1854.

2) Breda und Logemann, Pogg. Ann. 100, pag. 149. 1857.

3) Matteucci, Compt. rend 51, pag. 914. 1860.

4) Quincke, Pogg. Ann. 113, pag. 513. 1861.

Röhre, L ihre Länge. Die Steighöhen wurden gemessen, indem einmal der positive Strom, dann der negative Strom in der Richtung zum Endmeniskus hinfloss. Im letzteren Fall trat statt des Steigens ein Sinken ein oder umgekehrt. Wasser bewegte sich stets in der Richtung des Stromes.

1) Die Abhängigkeit des Δh von q giebt folgende Beobachtungsreihe

q	Δh
60	2·091
40	1·456
30	1·008
20	0·635
10	0·323
5	0·166

Bei derselben Batterie ist also die Steighöhe proportional der angehäuften Elektricitätsmenge, und dasselbe gilt auch, wenn dieselbe Elektricitätsmenge auf einer verschiedenen Zahl von Flaschen angehäuft, ihre Dichtigkeit also verschieden ist.

2) Um zu untersuchen, wie Δh abhängt von der Länge der durchströmten Flüssigkeitssäule, wurden drei Elektroden 1, 2, 3 in die Capillare eingeführt und der Strom einmal zwischen 1 und 2 (Steighöhe Δh_{12}), dann zwischen 2 und 3 (Δh_{23}) und zwischen 1 und 3 (Δh_{13}) gesendet. Es ergab sich, wenn Δh in Skalentheilen eines Okularmikrometers $\left(1\,sec = \frac{1}{22{\cdot}9}\,mm\right)$ ausgedrückt wird:

q	Δh_{12}	Δh_{23}	Δh_{13}	$\Delta h_{12} + \Delta h_{23}$
60	24·88	44·06	73·67	68·88
— 60	— 28·23	— 31·72	— 60·58	— 59·95
40	13·00	27·70	44·74	40·70
— 40	— 17·98	— 24·57	— 40·80	— 42·55
20	6·08	8·6	13·47	15·68
— 20	— 10·5	— 11·27	— 20·09	— 21·77

Die Steighöhe ist also proportional der Länge der von der Elektricität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke.

3) Um die Abhängigkeit des Δh von dem Radius des Rohres zu finden, wurde ein Rohr aus zwei Theilen zusammengesetzt, einem weiteren 1, 2 vom Durchmesser 0·8908 *mm* und von einem engeren 2, 3 vom Radius 0·5492 *mm*. Der Strom wurde bald durch 1, 2, bald durch 2, 3 gesendet. Es ergab sich

q	Δh_{12}	Δh_{23}
10	3·50	50·52
— 10	— 2·95	— 48·90
5	1·92	30·18
— 5	— 1·43	— 25·15

Die Steighöhen sind also viel grösser, wenn die Elektricitätsmenge durch Flüssigkeitssäulen von kleinerem Querschnitt fliesst. Die Querschnitte verhalten sich wie 2·765 : 1, die Steighöhen wie 16·17 : 1.

4) Es wurde dann die Oberfläche des weiteren Rohres dadurch vergrössert, dass ein Stäbchen vom Durchmesser 0·7272 in dasselbe eingeschoben wurde, so dass dieser Theil (1, 2) einen ringförmigen Querschnitt hatte, der nur 0·865 von dem des engeren Rohres war. Die Steighöhen sind hier in der Einheit $\frac{1}{8{\cdot}78}\,mm$ angegeben:

q	Δh_{12}	Δh_{23}
20	48·62	1·72
— 20	— 50·60	— 1·92
10	21·34	0·64
— 10	— 23·32	— 0·80

Mit der Grösse der Röhrenoberfläche nimmt also die Steighöhe bedeutend zu.

5) Für reinen Alkohol erhält QUINCKE dieselben Resultate, auch in Bezug auf den Sinn der Bewegung.

Zusatz von Salzen und Säuren zu reinem Wasser vermindert die Steighöhe bedeutend.

6) Durch Anwendung einer Batterie von 80 GROVE'schen Elementen und Messung der Stromstärke wurden die von WIEDEMANN gefundenen Gesätzmässigkeiten bestätigt, dass die Steighöhe proportional der Stromintensität ist und bei verschiedener Länge der Flüssigkeitssäule proportional der angewendeten elektromotorischen Kraft ist.

Ferner zeigte sich, dass die Steighöhe, bei gleicher elektromotorischer Kraft, dem Quadrate des Röhrenradius umgekehrt proportional ist.[1])

Bezeichnet Δh wieder die Steighöhe, φ die Steigung des Steigrohres gegen den Horizont, n die Anzahl der Elemente, r den Röhrenradius, so ist

$$b = \frac{1}{22 \cdot 9} \frac{r^2}{n} \Delta h \sin \varphi$$

die vertikale Höhe, um welche 1 GROVE das Wasser in einem Rohr von $r = 1\,mm$ hebt. Es ergab sich in dem zweitheiligen Rohr (3) (R ist der Radius des Steigrohrs):

$2r$	$2R$	n	Δh	b
0·376 *mm*	0·376	81	20·15 *sec*	0·00006066 *mm*
0·376 „	0·376	78	19·508 „	0·00005947 „
0·376 „	0·376	4	18·075 „	0·00005546 „
0·897 „	0·897	4	7·335 „	0·00006398 „
0·897 „	0·897	4	5·850 „	0·00006011 „
0·897 „	0·897	80	5·875 „	0·00005969 „
1·775 „	0·376	78	0·940 „	0·00006443 „
1·888 „	1·888	78	2·385 „	0·00005486 „
1·990 „	1·888	78	2·310 „	0·00005961 „
			Mittel	0·00005974 „

Bei ringförmigen Röhren ist die Steighöhe viel grösser und nimmt bei demselben Querschnitt, mit der Grösse der inneren Röhrenoberfläche zu.

7) Um den Einfluss der Substanz des Rohres zu untersuchen, wurde es innen mit einer dünnen Schellackschicht oder mit einer Silberschicht überzogen.

Die Ueberführungszahl b ergab sich für solche Schellackröhren grösser als für Glas, nämlich

$$b = 0{\cdot}00008285$$
$$7561$$
$$\text{Mittel } 0{\cdot}00007925$$

In einer innen versilberten Röhre ergab sich im Mittel

$$b = 0{\cdot}000040$$

also kleiner als bei Glas.

[1]) QUINCKE, l. c., pag. 541. Das Wort »umgekehrt« ist im Original durch einen Druckfehler ausgefallen.

8) Für Alkohol (zwei Sorten reinen Alkohols) ergab sich in Glas

Alkohol No. 2 $b = 0{\cdot}00002773$

„ No. 1 $b = 0{\cdot}00003415$.

9) Auch bei dünnen Spalten zwischen zwei Glasplatten, sowie bei Sprüngen in Gläsern liess sich diese Endosmose nachweisen.

10) Ein sehr wichtiges Resultat war ferner das, dass QUINCKE **Flüssigkeiten fand, welche in entgegengesetzter Richtung fortgeführt wurden, als der Strom fliesst.**

Eine bestimmte Sorte Alkohol (No. 3), wahrscheinlich etwas organisch verunreinigt, zeigte negative Fortführung durch den constanten Strom einer Batterie, oder auch bei Flaschenströmen. Es war z. B. in 3 Versuchen

q	Δh	Δh	Δh
5	− 6·03	− 6·28	− 6·23
− 5	5·87	6·03	6·13
10	− 10·60	− 10·93	− 11·67
− 10	10·53	11·27	12·37
20	− 21·54	− 21·53	− 20·65
− 20	21·09	22·57	23·37
30	− 33·23	− 33·33	—
− 30	33·08	32·58	—
40	− 44·14	—	—
− 40	42·50	—	—

Dabei zeigten sich alle ermittelten Gesetze hier ebenso gültig wie bei Flüssigkeiten, die in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung fortgeführt werden.

11) Terpentinöl in einer Glasröhre zeigt positive Fortführung, dagegen in einer mit Schwefel bekleideten Röhre negative (bei Flaschenströmen).

Schwefelkohlenstoff zeigte in den meisten Glasröhren positive, in einer bestimmten negative Fortführung.

Auch in dem WIEDEMANN'schen Apparat mit Thonzellen zeigte Terpentinöl bei Flaschenströmen negative Ueberführung.

Fortführung suspendirter Theilchen durch den Strom.

Mit der Fortführung der Flüssigkeiten durch den Strom hängt eine andere Klasse von Erscheinungen zusammen, nämlich die Bewegung suspendirter Theilchen in der Flüssigkeit in Folge des Stromdurchganges. Derartige Beobachtungen wurden schon von REUSS (l. c.), FARADAY[1]), ARMSTRONG[2]), HEIDENHAIN und JÜRGENSEN[3]), DU BOIS-REYMOND[4]) gemacht. QUINCKE (l. c.) untersuchte die Thatsachen und die Bedingungen, unter denen sie auftreten, genauer. In das Ueberführungsrohr der früheren Versuche von 100 *mm* Länge und 0·4 *mm* Durchmesser brachte er destillirtes Wasser und einige Stärkekörnchen, die darin suspendirt waren. Die Bewegung der Stärkekörnchen wurde durch ein Mikroskop beobachtet. Bei Durchleitung des Stromes von einer Elektrisirmaschine, einer Leydener Flasche, eines Inductionsapparates oder einer constanten Batterie, sieht man nun, wenn die Intensität schwach ist, die Theilchen an der Röhrenwand

---

1) FARADAY, Exp. Res. No. 605 und 1572.

2) ARMSTRONG, POGG. Ann. 10, pag. 354. 1843.

3) HEIDENHAIN und JÜRGENSEN, Archiv für Anatomie und Physiologie von REICHERT und DU BOIS-REYMOND 1860, pag. 573.

4) DU BOIS-REYMOND, Berl. Ber. 1860, pag. 895.

sich im Sinne des positiven Stromes, die in der Mitte der Röhre sich im Sinne des negativen Stromes bewegen. Bei stärkerem Strom behalten die mittleren Theilchen ihre Richtung bei, während die an der Wand nun auch in der Richtung des negativen Stromes sich bewegen.

Ebenso wie Stärke wandern eine Reihe anderer Stoffe, in fein vertheiltem Zustand, in der Richtung des negativen Stromes, wenn sie im Wasser suspendirt sind, nämlich:

Platin, Gold, Kupfer, Eisen, Graphit, Quarz, Feldspath, Braunstein, Asbest, Schmirgel, gebrannter Thon, Porcellanerde, Sauerstoff, Wasserstoff, atmosphärische Luft, Schwefel, Schellack, Seide, Baumwolle, Stärke, Lycopodium, Carmin, Papier, Federkiel, Elfenbein, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure, Elayl.

In Terpentinöl gehen die meisten Substanzen umgekehrt wie in Wasser, nämlich in Richtung des positiven Stromes. Nur Schwefel bewegt sich auch hier in Richtung des negativen Stromes.

Es wurden dann durch ein Glasmikrometer und einen Chronometer die Geschwindigkeit von Lycopodiumtheilchen in Wasser bei verschiedener Stromintensität bestimmt. Die Geschwindigkeiten sind umgekehrt proportional den in der folgenden Tabelle angegebenen Zeiten T, in welchen 5 Skalentheile des Mikrometers durchlaufen wurden. J ist die Stromintensität.

No.	T	J	$\frac{JT}{100}$
1	53·32 *sec*	40·43	21·56
2	23·52 „	99·77	23·47
3	20·54 „	115·72	23·77
4	8·21 „	298·10	24·46

Da die Zahlen in den letzten Columnen nahezu constant sind, so folgt, dass die Geschwindigkeit der Theilchen proportional der Stromintensität ist, unabhängig von ihrer Entfernung, von den Elektroden und unabhängig von der angewendeten elektromotorischen Kraft.

Es wurde ferner der Strom einer Leydener Batterie hindurchgesendet und der Weg der Theilchen beobachtet, wenn eine bestimmte Elektricitätsmenge q hindurchging und zwar, wenn einmal die ganze Flüssigkeit 460 *mm* (w_1), das andere Mal 230 *mm* (w_2) lang war. Es ergab sich

q	w_1	w_2	q	w_1	w_2
30	— 12·15	— 12·00	15	— 5·40	— 6·03
— 30	12·60	13·35	— 15	5·60	6·17
25	— 9·85	— 10·00	10	— 3·75	— 3·76
— 25	9·50	9·55	— 10	3·90	3·90
20	— 7·53	— 7·46	5	— 2·02	— 2·20
— 20	8·05	8·02	— 5	2·40	2·40

Daraus folgt, dass die von den Theilchen zurückgelegten Wege proportional der Menge Elektricität sind, die durch die Flüssigkeitssäule strömt, unabhängig von der Länge und von der Oberfläche der Batterie.

Holtz[1]) beobachtete später, dass in allen Fällen, wo eine solche Bewegung

[1]) Holtz, Pogg. Ann. Erg. 7, pag. 440. 1876.

existirte, auch gleichzeitig ein Festkleben der betreffenden Stoffe an einem der Pole stattfand. Lykopodium hängt sich, in Schwefeläther suspendirt, an den negativen Pol, Schwefel, Zinnober, Schwefelantimon an den positiven Pol[1]). Zwischen zwei Spitzen als Elektroden einer Elektrisirmaschine ordnen sich Pulver von Braunstein, Schmirgel, Eisenoxyd in feinen Curven an. Dabei entstehen rotirende Bewegungen. Diese Erscheinungen sind noch nicht völlig aufgeklärt[2]).

B. Strömungsströme.

Die Umkehrung der Erscheinungen der elektrischen Endosmose sind die Strömungsströme. So wie ein elektrischer Strom, der durch eine in einer porösen Wand befindliche Flüssigkeit strömt, diese verschiebt, so erzeugt umgekehrt die Verschiebung einer solchen Flüssigkeit in einem porösen Körper einen elektrischen Strom.

Diese Erscheinung wurde von QUINCKE entdeckt[3]).

Wenn reines Wasser durch einen porösen Körper strömt, so entsteht ein elektrischer Strom.

Zwischen zwei eben abgeschliffenen Glasröhren wurde eine Platte aus gebranntem Thon mit Siegellack befestigt. In den Röhren befanden sich Platinplatten, an welche Platindrähte angelöthet waren, die durch die Röhren hindurch zu einem Galvanometer gingen. Wurde der Apparat mit luftfreiem Wasser gefüllt und das Wasser durch Saugen oder Drücken nach einer Richtung bewegt, so zeigte das Galvanometer einen Strom an, der in der Richtung des Wasserstroms in der Flüssigkeit verlief. Mit dem Aufhören der Flüssigkeitsströmung hörte auch der elektrische Strom auf.

Ausser der Thonplatte wurden als Diaphragmen angewendet

Seide	Schwefel
Leinwand	Gebrannter Thon
Elfenbein	Talk
Glas	Graphit
Sand	BUNSEN'sche Kohle
Kienenholz	Eisen
Lindenholz	Platin
Eichenholz	

Die festen Körper wurden in Pulverform angewandt. Bei allen ergab sich die Richtung des Stromes gleich der der Flüssigkeitsströmung.

Durch Zusatz von Säuren oder Salzlösungen wurde der elektrische Strom nicht in der Richtung verändert, wohl aber bedeutend in der Stärke geschwächt.

Ohne Diaphragma war kein Strom zu erhalten.

Es wurde dann der Druck p, der die Flüssigkeit hindurchtrieb, verändert, wodurch zu gleicher Zeit die Wassermenge m, die pro Minute ausfloss, verändert wurde, und es wurden stets dabei die Ablenkungen s des Galvanometers gemessen. So ergab sich

---

1) Aehnliche Versuche von REITLINGER und KRAUS, Wien. Ber. (2) 46, pag. 376 1863.

2) s. WEYL, Archiv für Anatomie und Physiologie von DU BOIS-REYMOND und REICHERT, pag. 713. 1776.

3) QUINCKE, POGG. Ann. 107, pag. 1. 1859; 110, pag. 38. 1860. Aehnliche Versuche von BECQUEREL s. in seinem Traité de l'électricité II, pag. 94.

No.	s	m	p
1	64·6	1·153 *gr*	1967 *mm*
2	40·2	0·657 „	1370 „
3	41·6	0·746 „	1380 „
4	59·8	0·988 „	1971 „
5	40·1	0·670 „	1369 „

Das Verhältniss der s, m, p aus je zwei Versuchen ist

	$\frac{s_1}{s_2}$	$\frac{m_1}{m_2}$	$\frac{p_1}{p_2}$
Aus 1 und 2	1·607	1·754	1·436
„ 1 „ 3	1·591	1·546	1·426
„ 4 „ 3	1·441	1·325	1·428
„ 4 „ 5	1·473	1·474	1·438
Mittel	1·528	1·525	1·432

Die Stromintensitäten und die durchgeflossenen Wassermengen verhalten sich also wie die Drucke.

Um die Abhängigkeit der erzeugten Ströme von der Dicke der Diaphragmen zu bestimmen, wurden zwei ähnliche Apparate mit verschiedenen Diaphragmen angewendet, durch welche das Wasser unter gleichem Drucke strömte.

So ergaben sich bei zwei Thonplatten, von den Dicken

$$d_1 = 1{\cdot}967\ mm \qquad d_2 = 1{\cdot}025\ mm$$

folgende Resultate, in denen E_1 und E_2, die aus den Skalenablesungen berechneten elektromotorischen Kräfte sind

No.	p	m_1	m_2	$\frac{m_1}{m_2}$	$\frac{E_1}{E_2}$
1	1974	1·140 *gr*	1·761 *gr*	1·541	0·9681
2	1959	1·103 „	1·248 „	1·132	0·9884
3	1377	0·799 „	0·749 „	0·937	1·0594
4	1954	1·193 „	1·304 „	0·916	1·1446
5	1402	0·761 „	0·643 „	0·844	1·0780
				Mittel	1·0477

Als ferner gemacht wurde

$$d_1 = 1{\cdot}640\ mm \qquad d_2 = 4{\cdot}682\ mm,$$

ergab sich

No.	p	m_1	m_2	$\frac{m_1}{m_2}$	$\frac{E_1}{E_2}$
1	1981	3·260 *gr*	0·737 *gr*	4·421	0·956
2	1966	2·276 „	0·708 „	3·215	1·224
3	1974	2·071 „	0·708 „	2·926	1·190
4	1979	1·829 „	0·669 „	2·736	1·168
5	1975	1·564 „	0·617 „	2·536	1·182
6	1435				1·222
7	1393	0·972 „	0·413 „	2·354	1·282
8	1979	1·370 „	0·622 „	2·203	1·074
9	1410	0·835 „	0·392 „	2·129	1·073
10	1981	1·132 „	0·554 „	2·045	1·073
11	1400	0·738 „	0·373 „	1·979	1·065
				Mittel	1·1343

Die elektromotorischen Kräfte sind also unabhängig von der Dicke der Diaphragmen und der Menge der durchfliessenden Flüssigkeit.

In ähnlicher Weise zeigte es sich, dass die elektromotorische Kraft des Diaphragmenstroms unabhängig von der Oberfläche der Thonplatte ist.

Als Resultat dieser Messungen ergiebt sich:

Die elektromotorische Kraft des Diaphragmenstroms ist unabhängig von der Grösse und Dicke der Thonplatten, unabhängig von der durchgeflossenen Wassermenge, aber proportional dem angewandten Druck.

Es wurde dann die Art der Diaphragmen geändert und er wurde die elektromotorische Kraft des Diaphragmenstroms bestimmt bei einem Druck von etwa einer Atmosphäre. Diese elektromotorischen Kräfte sind zum Theil sehr hoch. So ergaben sich, bezogen auf 1 Daniell = 100, für die einzelnen Diaphragmen folgende Zahlen für die elektromotorischen Kräfte:

Schwefel	977·07	Asbest	22·15
Quarzsand	620·49	Porcellanmasse	19·86
Schellack	330·01	Elfenbein	3·10
Seide	115·45	Thierische Blase . . .	1·51
Gebrannter Thon . .	36·15		

Alkoholzusatz zum Wasser vergrössert die elektromotorische Kraft etwas.

Auch bei diesen Diaphragmenströmen kam es, wie bei der elektrischen Endosmose, darauf an, zu zeigen, dass die Erscheinungen auch in einer capillaren Röhre vorhanden sind, nicht bloss in einem System von Capillaren, wie es ein Diaphragma ist. Dies gelang ZÖLLNER[1]), der die Strömungsströme in einer engen Capillare erzeugte und die QUINCKE'schen Gesetze bestätigt fand. Auch EDLUND[2]) machte — auf Grund anderer Ueberlegungen — Versuche, bei denen Flüssigkeiten durch enge Röhren getrieben wurden, und erhielt so Diaphragmaströme, obwohl er diese nicht als solche ansah. Erst DORN[3]) zeigte, dass die von EDLUND beobachteten Erscheinungen auf Diaphragmenströme zurückgehen. EDLUND[4]) untersuchte dann die Erscheinungen ausführlicher, wobei er hauptsächlich zeigte, dass die Reibung der Flüssigkeiten die Ursache der Erscheinung wahrscheinlich nicht ist.

Genaue messende Versuche über die Strömungsströme bei Capillaren haben zuerst HAGA[5]) und CLARK[6]) angestellt, und zwar mittelst des Quadrantelektrometers. Bei den von HAGA angewandten Capillaren war das POISEUILLE'sche Gesetz immer gültig. Es wurde der Druck D in Millimetern Quecksilber bestimmt und der Ausschlag p am Elektrometer nach Anbringen des Druckes gemessen. Vor der Strömung war gewöhnlich schon eine Potentialdifferenz d vorhanden. Es ist l die Länge der Capillaren, r ihr Radius. P_{100} bedeutet den auf 100 *mm* Druck linear berechneten Ausschlag

---

[1]) ZÖLLNER, POGG. Ann. 148, pag. 640. 1873. Frühere Versuche von ZÖLLNER über diesen Gegenstand (Ber. d. Sächs. Ges. 24, pag. 640. 1872) enthielten Fehler, welche von BEETZ (POGG. Ann. 146, pag. 486. 1872) aufgedeckt und von ZÖLLNER anerkannt wurden.

[2]) EDLUND, POGG. Ann. 156, pag. 251. 1875.

[3]) DORN, POGG. Ann. 160, pag. 56. 1877.

[4]) EDLUND, WIED. Ann. 1, pag. 184. 1877.

[5]) HAGA, WIED. Ann. 2, pag. 326. 1877.

[6]) CLARK, WIED. Ann. 2, pag. 335. 1877.

I.	l = 402 *mm*		r = 0·348 *mm*
	D = 156·5	84·0	120·0
	p = 38·65	15·2	27·7
	d = 1·65	1·35	1·4
	P_{100} = 25·7	24·5	24·3

II.	l = 252 *mm*	r = 0·348 *mm*
	D = 77·6	146·9
	p = 18·55	35·25
	d = 0·85	1·25
	P_{100} = 25·0	24·4

III.	l = 593 *mm*		r = 0·327 *mm*	
	D = 250·6	163·2	123·3	166·5
	p = 115·55	73·05	54·25	74·9
	d = 0·2	0·35	0·65	0·8
	P_{100} = 46·1	45·0	44·5	45·3

IV.	l = 493 *mm*		r = 0·335 *mm*	
	D = 198·5	100	157·0	97·0
	p = 90·35	40·75	69·35	41·65
	d = 1·0	1·5	0·25	0·55
	P_{100} = 46·0	42·3	44·3	43·5

Es zeigt sich also, dass die Potentialdifferenz proportional dem Druck, unabhängig von der Länge der Röhre, aber abhängig von dem Radius derselben ist.

Den Einfluss des Röhrendurchmessers zeigt folgende Tabelle von Clark, in welcher Q die pro Minute ausfliessende Wassermenge in *ccm*, E die elektromotorische Kraft (in Daniells) der Strömungsströme ist. l ist die Länge, r der Durchmesser der Rohre, beide in *mm*. Wenn für $2r$ zwei Zahlen stehen, bedeuten sie die Durchmesser des elliptischen Querschnitts.

$2r$	l	Q	E
0·2981 } 0·1380 }	308·1	1·31	1·707
0·2952	226·3	5·0	1·5712
0·4363 } 0·2414 }	215·0	16·73	1·6765
0·6918	112·3	198·6	1·4582
0·7952	142·1	155·3	1·179
1·045	203·9	489·96	1·4478
1·413	224·6	994·75	1·067
7·67	335·0	24147·5	0·2081

Um den Einfluss der inneren Röhrenwand zu untersuchen, wurde dieselbe mit Schellack, Wachs, Fett oder Silber bedeckt. Es ergab sich, wenn l und r ungeändert blieben:

Einfaches Rohr	E = 1·179
Dasselbe mit Schellack überzogen	1·643
„ „ Wasser „	1·289
„ „ Fett „	1·631
Einfaches Rohr	E = 1·4478
Dasselbe mit Silber bedeckt	0·2584
Einfaches Rohr	E = 1·4095
Dasselbe mit Schellack überzogen . . .	1·723

Mit der Zeit nimmt bei allen Röhren die elektromotorische Kraft ab.

Da die Bewegung des Wassers in Röhren eine elektromotorische Kraft erzeugt, so konnte man vermuthen, dass auch in einem freien Strahl, ohne Wände, dasselbe geschieht. Das ist aber nicht der Fall[1].

DORN zeigte ferner, dass auch für Röhren, die nicht dem POISEUILLE'schen Gesetz gehorchen, die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes dem Druck proportional ist und dass auch für weite Röhren die Beschaffenheit der inneren Wand von wesentlichem Einfluss auf ihre Grösse ist. Bei einem Ueberzug der Röhre mit weissem Wachs fand DORN sogar eine Umkehrung der Richtung der Strömungsströme, der dann dem Flüssigkeitsstrom entgegen lief.

In Bezug auf die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und der Stromintensität vom Radius der Röhren fand DORN[2]) einfache Resultate, indem er die verschiedenen Beobachtungen auf gleiche mittlere Geschwindigkeit reducirte. Es zeigte sich so, dass bei gleicher mittlerer Geschwindigkeit die Stromstärke nahe proportional dem Durchmesser ist und also die elektromotorische Kraft demselben umgekehrt proportional ist.

Die Gesammtheit aller dieser Erscheinungen berechtigt zu dem Schluss, dass es nicht die Bewegung des Wassers an sich ist, welche den Strömungsstrom hervorbringt, sondern dass die Quelle der elektromotorischen Kraft an der Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Wand sich befindet. Dieser Schluss wird bestätigt durch hübsche Versuche von DORN[3]), der zeigte, dass es nur auf die relative Bewegung von Wasser und Wand ankommt. Er liess Glasperlen in einem mit Wasser gefüllten Rohr durch Neigen des Rohres fallen und erhielt so vermittelst eingeschmolzener Elektroden Ausschläge an einem Galvanometer.

Auch Versuche von ELSTER[4]) zeigen, dass nur durch die Berührung von Wasser und Wänden die Ströme entstehen. Er liess freie Wasserstrahlen über geneigte Platten aus verschiedenen Stoffen fliessen und fand, dass dann, aber nur dann, die Strömungsströme auftreten. Dabei konnte er bei derartigen Versuchen leicht sehr verschiedenartige Stoffe anwenden, während man bei Röhren in der Veränderung der Röhrensubstanz ziemlich beschränkt ist.

So erhielt er für die elektromotorischen Kräfte der Strömungsströme E in Daniells ausgedrückt, bei folgenden Substanzen folgende Werthe, wobei J die Stromstärke im Galvanometer (in willkürlichem Maasse) und W der Quotient $\frac{E}{J}$ ist.

	E in Daniells	J	W
Marmor . . .	0·0	0·0	—
Seide . . .	10·66	0·0	—
Achat . . .	40·90	146·9	0·7468
Glimmer . .	41·84	143·4	0·7650
Kautschuk . .	46·87	147·5	0·8420
Glas	66·93	—	—
Wachs . . .	70·40	185·4	1·0356
Porcellan . .	73·04	216·0	0·9241
Schellack . .	102·38	347·0	0·7856

1) DORN, WIED. Ann. 5, pag. 31. 1878; ELSTER, WIED. Ann. 6, pag. 553. 1879.

2) DORN, WIED. Ann. 9, pag. 513. 1880.

3) DORN, WIED. Ann. 10, pag. 70. 1880.

4) ELSTER, WIED. Ann. 6, pag. 553. 1879.

Schwefelplatten geben fast dasselbe E wie Glasplatten. Kalkspathplatten $\parallel$ und $\perp$Axe verhielten sich gleich.

Nachdem so die Grenzfläche als Sitz der Kraft gefunden ist, sind noch die beiden Ansichten möglich, erstens dass die elektromotorische Kraft von der Reibung herrührt, und zweitens, dass sie eine Wirkung des Contaktes zwischen Flüssigkeit und Wand ist. Erstere Ansicht vertritt zunächst ZÖLLNER, während QUINCKE der letzteren Ansicht zuneigt. Indess ist für eine vollständige mathematische Behandlung dieser Erscheinungen die Entscheidung zwischen diesen Annahmen nicht nöthig. Beide führen darauf, dass zwischen Flüssigkeit und Wand eine Potentialdifferenz existirt. Ob diese durch Contakt oder durch Reibung hervorgebracht wird, ist für die Folgerungen ebenso ohne Belang, wie bei der analogen Frage bei der VOLTA'schen Elektricitätserregung, ob diese durch Contakt oder durch chemische Wirkung verursacht wird. Der tiefere Grund der Erscheinungen ist damit allerdings noch im Dunkeln. Uebrigens spricht gegen die Reibung als eigentliche Ursache dieser Erscheinungen die Thatsache, dass sie auch dann vorhanden sind, wo in Folge der Gültigkeit des POISEUILLE'schen Gesetzes sicher ein Haften zwischen Flüssigkeit und Wand stattfindet.

C. Theorie von v. HELMHOLTZ.

Die beiden Erscheinungen der elektrischen Endosmose und der Strömungsströme wurden schon von QUINCKE[1]) erklärt durch das Zusammenwirken einer elektrischen Ladung der Grenzschichten zwischen Flüssigkeit und Wand und der Reibung der Flüssigkeiten.

Diese Erklärung wurde von v. HELMHOLTZ[2]) in ausführlicher Weise mathematisch in alle Consequenzen verfolgt und es ergab sich daraus eine vollkommene Darstellung aller beobachteten Erscheinungen.

Die Erklärung von v. HELMHOLTZ ist folgende.

Die Flüssigkeit und die Wand stehen in elektrischem Gegensatz, ganz so wie ein Metall und eine leitende Flüssigkeit, oder wie ein Reibzeug und der geriebene Körper. Es besteht also zwischen ihnen eine Potentialdifferenz, sie bilden eine elektrische Doppelschicht zwischen sich aus, längs ihrer Grenzfläche. Dabei ist im Allgemeinen das Potential in der Flüssigkeit positiv, ausser bei den von QUINCKE angegebenen Ausnahmen. Die äusserste Flüssigkeitsschicht haftet an der Wand, während die Flüssigkeit sonst mit innerer Reibung sich bewegt. Ein elektrischer Strom verschiebt die elektrisch geladenen Theile der Flüssigkeit, welche nicht direkt an der Wand anliegen. Durch die Reibung kommen auch die andern Theile des Querschnittes in Bewegung, und so entsteht die elektrische Endosmose.

Wird andererseits durch einen äusseren hydrostatischen Druck die Flüssigkeit bewegt, so werden dadurch auch die inneren Theile der Grenzschicht fortgetrieben. Jenseits der Ausflussenden werden diese von der Wand losgerissen oder an ihr zusammengedrängt. Dadurch wird dort positive Elektricität frei.

Am Anfang des Rohres werden neue Schichten an die Wand treten und positiv werden müssen, wodurch der Rest der Flüssigkeit vor der Anfangsöffnung negativ wird.

Diese Erklärung lässt sich nun in folgender Weise mathematisch behandeln.

---

1) QUINCKE, l. c. POGG. Ann. 113, pag. 583. 1861.

2) v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 7, pag. 337. 1879; Ges. Abh. 1, pag. 855.

I. Elektrische Endosmose.

1) Flüssigkeit durch einen elektrischen Strom fortgetrieben.

Die Axe der Röhre sei die x-Axe, die Geschwindigkeit der Flüssigkeit parallel zu ihr sei u, während $v=0$, $w=0$ seien. Dann muss auch $\frac{\partial u}{\partial x}=0$ sein.

Es sei p der hydrostatische Druck, k^2 die Reibungsconstante, und es sei X die elektrische Kraft, die in Richtung der x auf die Volumeneinheit der Flüssigkeit wirkt, dann ist

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

Es sei ferner ε die elektrische Dichtigkeit der äusseren Flüssigkeitsschichten $[\varepsilon=\varphi(yz)]$, J die Stromintensität, σ der specifische Widerstand der Flüssigkeit, Q der Querschnitt der Röhre, φ das elektrische Potential, dann ist

$$X=-\varepsilon\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\varepsilon\frac{J\sigma}{Q}. \tag{2}$$

Dies in 1 eingetragen giebt zunächst

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

wo L die Länge der Röhre und P der Druckunterschied an ihren Enden ist.

Am Rande der Röhre muss $\bar{u}=l\frac{\partial u}{\partial N}$ sein, wenn l der Gleitungscoëfficient ist.

Die Lösung dieser Gleichungen ist

$$u=u_0+u_1,$$

wobei u_0 die Geschwindigkeit unter hydrostatischem Drucke allein, u_1 die unter dem Einfluss der elektrischen Kraft allein ist. Da

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

und

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

ist, so folgt

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

woraus sich ergiebt

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

wo C, b, c Integrationsconstanten sind, von denen b und c gleich Null werden.

Herrscht im Innern der Flüssigkeit das Potential φ_i, am Rande φ_a, so ist

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

$$\varphi_a=-\frac{\sigma J}{Q}x+l\frac{\partial\varphi}{\partial N}+C,$$

also

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

und es ergiebt sich

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

Wenn $P=0$ ist, so ist $u_0=0$ und die ganze Geschwindigkeit ist u_1. Diesen Fall betrachten wir hier.

Die ausfliessende Flüssigkeitsmenge pro Zeiteinheit wird

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

Ist ferner A die elektromotorische Kraft, die den Strom J unterhält, so ist

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

also

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

Diese beiden Gleichungen lassen sich auf die WIEDEMANN'schen Thondiaphragmen anwenden, wenn man diese als System von capillaren Röhren ansieht.

Aus der Gleichung 3b folgt, dass bei einer und derselben Thonplatte und Flüssigkeit die Ausflussmenge

1) proportional dem Potentialunterschiede zu beiden Seiten des Diaphragmas,
2) proportional der Oberfläche der Thonplatte,
3) umgekehrt proportional der Dicke derselben

ist, wie es von G. WIEDEMANN gefunden wurde.

Aus der Gleichung 3a folgt, dass bei derselben Stromintensität die Ausflussmenge unabhängig von Oberfläche und Dicke der Thonplatte ist, wie es auch von WIEDEMANN gefunden wurde.

Nimmt man den Gleitungscoëfficienten $l = 0$ an, so lässt sich aus diesen Versuchen von G. WIEDEMANN $\varphi_i - \varphi_a$ berechnen. Dies ist in folgender Tabelle geschehen.

(Aus den Versuchen von G. WIEDEMANN.)

In 1000 *ccm* Lösung sind enthalten von	*mg*	Volumen der übergeführten Flüssigkeit *cmm*	$\varphi_i - \varphi_a$ in Daniells
	Schwefelsäure		
SO_3	76·56	2800	1·2265
"	47·36	1510	1·2338
	Kupfervitriol		
$CuSO_4 + 5aq$	149·38	13090	1·7717
"	97·544	12210	1·3781
"	89·125	15930	1·6290
	Kupfernitrat		
$Cu(NO_3)_2$	82·258	3010	0·4168
"	71·852	4360	0·4165
"	64·037	6100	0·5089
"	42·010	2540	0·5157
	Silbernitrat		
$AgNO_3$	79·74	5730	1·1964
"	79·46	7600	1·2832
"	29·867	12955	1·8637

2) Drucksteigerung durch elektrische Endosmose.

Wenn ausser dem galvanischen Strom noch ein hydrostatischer Druck auf die Flüssigkeit wirkt, so ist u_0 nicht gleich Null. Im Falle einer kreisförmigen Röhre ist vielmehr

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

Das pro Zeiteinheit dadurch ausfliessende Volumen ist

$$U_0 = -\frac{\pi PR^4}{8k^2L} - \frac{\pi PR^3 l}{2k^2L}.$$

Ist, wie bei den WIEDEMANN'schen Versuchen, der Druck so gross geworden, dass keine Flüssigkeit mehr ausströmt, so ist

$$U_0 + U_1 = 0.$$

Daraus folgt, wenn wieder $l = 0$ gesetzt wird,

$$o = -\frac{\pi P}{8Lk^2}R^4 + \frac{R^2 A}{4k^2L}(\varphi_i - \varphi_a),$$

also

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

Der Druck P wird also bei gleicher Thonzelle und gleicher Flüssigkeit proportional A, wie WIEDEMANN und wie bei Capillaren auch QUINCKE fand. Die Untersuchungen von QUINCKE ergaben in dieser Bezeichnung

$$\frac{P}{\delta g} = \frac{nb}{R^2},$$

wo b für Wasser $= 0{\cdot}000061$ *mm* ist, n die Anzahl der GROVE'schen Elemente, δ die Dichtigkeit der Flüssigkeit ist. Daraus folgt aus den QUINCKE'schen Versuchen für Wasser an Glas

$$\varphi_i - \varphi_a = 3{\cdot}9346 \text{ Daniells.}$$

Für die ringförmigen Röhren von QUINCKE berechnet sich, wenn der Glasstab an der Wand der Röhre anliegt,

$$U_0 = -\frac{\pi}{2}B(r^4 - \rho^4) + 2\pi B\rho^2 r^2 \psi',$$

wo B eine Constante und

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

für den Werth $\sigma = \frac{\rho}{r - \rho}$ zu nehmen ist.

Die Function ψ ist

$$\psi_\sigma = \mathit{Limes}_{k=\infty}\left(\sigma \log k - \frac{1}{\sigma + 1} - \frac{1}{\sigma + 2} \cdots - \frac{1}{\sigma + k}\right),$$

also

$$\psi' = \sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{1}{\left(\frac{\rho}{r - \rho} + n - 1\right)^2}\right].$$

Für sehr kleine Werthe von $r - \rho$ wird

$$U_0 = -\frac{5}{6}B(r - \rho)^3(r + \rho),$$

während in demselben Falle U_1 wird

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

Daraus ergiebt sich für den Druck

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

falls der Glasstab nicht central liegt. Liegt aber der Glasstab central, so wird

$$U_0 = -\frac{2\pi B}{6}(r-\rho)^3(r+\rho),$$

also nur 0·4 von dem früheren Werth. Daher wird in diesem Falle P 2·5 mal so gross werden, als bei wandständiger Lage.

Bei den Versuchen von QUINCKE nun ist es nicht sicher, dass der Glasstab stets ganz central lag, so dass es nicht zu verwundern ist, wenn die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung in diesem Fall nicht besonders ist. HELMHOLTZ berechnete die Steighöhen Δh bei eingelegtem Glasfaden aus den Steighöhen Δh_0 derselben Röhre ohne Glasfaden und fand

$2r$ *mm*	2ρ *mm*	Δh_0	Δh_1 beobachtet	Δh_1 berechnet
0·799	0·341	15	23·75	30·06
0·897	0·341	5·850	9·957	10·25
0·897	0·651	5·490	57·37	44·66
0·897	0·727	5·520	70·41	92·80

3) Fortführung des Wassers durch Entladungen von Leydener Flaschen.

Bei den QUINCKE'schen Versuchen mit dem engen Ueberführungsrohr und dem Steigrohr (s. o.) war die Kraft des elektrischen Stromes nur in einem Theil der ganzen Länge des Rohres wirksam, während die Reibung in der ganzen Länge des Rohres vorhanden war. Bezeichnet man mit dem Index 1 den Anfang des Capillarrohres, mit 2 und 3 die Stellen, wo die Platindrähte in das Rohr eingeschmolzen sind, mit 4 das Ende der Flüssigkeitssäule, so findet elektrische Endosmose nur zwischen 2 und 3 statt, und die entsprechende Flüssigkeitsmenge, die durch den Querschnitt getrieben wurde, ist

$$U = \frac{J\sigma}{4\pi k^2}\varphi \qquad \varphi = \varphi_i - \varphi_a.$$

Da der Zustand stationär ist, muss, in leicht ersichtlicher Bezeichnungsweise

$$U_{12} = U_{23} + \frac{J\sigma}{4\pi k^2}\varphi = U_{34}.$$

sein. Ist andererseits der hydrostatische Reibungswiderstand mit W bezeichnet (so nämlich, dass $UW = P$ ist), so ist

$$U_{12} = \frac{P_1 - P_2}{W_{12}} \text{ u. s. w.}$$

Daraus folgt dann

$$U_{23} = -\frac{W_{12} + W_{34}}{W_{12} + W_{23} + W_{34}} \cdot \frac{J\sigma\varphi}{4\pi k^2}.$$

Im Innern des Rohres 2, 3 geht also der Strom dem der Oberflächenschicht und dem in den Endtheilen des Rohres herrschenden entgegen, wie QUINCKE bei der Bewegung der suspendirten Theilchen beobachtet hat.

Führt man durch Integration über die Zeit, die hindurchgehende Elektricitätsmenge q ein, nämlich $\int J dt = q$, so wird

$$\int U_{34} dt = \frac{W_{23}}{W_{12} + W_{23} + W_{34}} \frac{q\sigma\varphi}{4\pi k^2}.$$

Also die Verschiebung der Flüssigkeit im Steigrohr $\left(\int U_{34} dt\right)$ ist proportional q, unabhängig von deren Dichtigkeit, und wächst proportional mit dem specifischen Widerstand der Flüssigkeit.

Auch die von QUINCKE beobachtete Bewegung suspendirter Theilchen erklärt sich auf dieselbe Weise (l. c. pag. 368).

II. Strömungsströme.

Betrachtet man ε, die elektrische Dichtigkeit, als continuirlich variabel im Innern eines Querschnitt der Röhre und ist die Geschwindigkeit des Wassers am Ende gleich Null und in der Entfernung N vom Rande gleich $\frac{\partial u}{\partial N} N$, so ist die Elektricitätsmenge, die durch das Flächenelement $ds\,dN$ pro Zeiteinheit von der Flüssigkeit mitgenommen wird,

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

Da

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

ist, so ist die durch den gesammten Querschnitt pro Zeiteinheit mitgeführte Elektricitätsmenge

$$E_0 = \frac{1}{4\pi}(\varphi_i - \varphi_a)\int \frac{\partial u}{\partial N} ds = -\frac{PQ}{4\pi k^2 L}(\varphi_i - \varphi_a).$$

Wirkt ausserdem noch eine elektromotorische Kraft A zwischen den Enden der Röhre, so ist die von dieser herrührende Elektricitätsmenge

$$E_1 = \frac{AQ}{\sigma L}.$$

Ist der Zustand stationär, und geht alle Elektricität durch das Rohr, so ist

$$E_0 + E_1 = 0.$$

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

Daraus ergiebt sich also, dass A, die beobachtete elektromotorische Kraft, die der des Strömungsstromes das Gleichgewicht hält, unabhängig ist

1) von der Dicke der Thonplatte,

2) von der Oberfläche,

3) von der Porosität derselben,

dass sie dagegen

4) proportional ist dem Leitungswiderstande der Flüssigkeit. Das stimmt mit den Beobachtungen von QUINCKE. Numerisch ergeben sich die Werthe von $\varphi_i - \varphi_a$ für Kochsalzlösungen von

$\frac{1}{200}$ % NaCl in der Lösung	$\varphi_i - \varphi_a =$	2·743
$\frac{1}{400}$ % „ „ „ „	$\varphi_i - \varphi_a =$	1·977
0 % „ „ „ „	$\varphi_i - \varphi_a =$	1·416 bis 0·1416.

Beobachtet man nicht die elektromotorische Kraft, wie es QUINCKE, HAGA, CLARK gethan haben, sondern die Stromintensität J des Strömungsstromes wie EDLUND, so ergiebt sich bei Gültigkeit des POISEUILLE'schen Gesetzes

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

wo $\mathfrak{u}$ die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist. Daraus folgt, dass die Stromintensität unabhängig von den Dimensionen des Rohres und der mittleren Geschwindigkeit proportional ist, was durch die Versuche von DORN bestätigt wird.

III. Prüfung der Theorie von DORN.

Die Theorie von HELMHOLTZ wurde von DORN[1]) direkt durch Messung aller in Betracht kommenden Grössen geprüft. Er machte zunächst Elektrometerbeobachtungen, aus denen er direkt die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes bestimmte.

Nach der angeführten Formel von HELMHOLTZ ist

$$\frac{A}{\sigma} = \frac{P}{4\pi k^2} (\varphi_i - \varphi_a),$$

wobei die Gleichung $l = 0$ gesetzt ist. Lässt man l einen unbestimmten Werth, so wird dafür

$$\frac{A}{\sigma} = \frac{P}{4\pi k^2} \left(\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}\right).$$

Die Grösse $\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N} = \mu$ ist das elektrische Moment der Doppelschicht. Die elektromotorischen Kräfte werden alle auf einen Druck von 1000 *mm* Hg ($P_{1000} = 1\cdot3299 \cdot 10^8$) umgerechnet und mit E_{1000} bezeichnet. Dann ist

$$\mu = \frac{4\pi k^2 E_{1000}}{P_{1000} \cdot \sigma}.$$

Die Reibungsconstante k^2 wurde nach O. E. MEYER berechnet, die Werthe von σ bestimmt. So ergab sich in einer Reihe von Versuchen

A	E_{1000}	$\sigma \cdot 10^8$	μ
262·4	2·113	4·653	3·926
248·9	2·094	—	3·890
267·4	2·240	4·685	4·105
265·6	2·235	—	4·096
297·8	2·210	4·791	3·995
253·4	3·695	8·123	3·915
245·9	3·607	—	3·822
		Mittel	3·936

Die Zahl 3·936 giebt also in Daniells die elektrische Differenz zwischen Wasser und Glas, in guter Uebereinstimmung mit der von v. HELMHOLTZ aus QUINCKE's Messungen berechneten Zahl 3·9346.

Die Beobachtungen der Stromintensität lassen sich nach HELMHOLTZ in demselben Falle berechnen durch

$$J = 2\mathfrak{u}\mu,$$

wo $\mathfrak{u}$ die mittlere Geschwindigkeit des Wasserstromes ist. Es ergab sich für Röhren, die dem POISEUILLE'schen Gesetz gehorchten,

$$\mu = 5\cdot15,\quad 4\cdot99,\quad 4\cdot57,\quad 4\cdot32 \text{ Daniells.}$$

Dagegen ergaben weitere Röhren, bei denen das POISEUILLE'sche Gesetz sicher nicht gültig war, für μ folgende grosse Zahlen:

$$15\cdot81,\quad 13\cdot82,\quad 12\cdot99,\quad 31\cdot28,\quad 29\cdot53,\quad 29\cdot16,$$

wobei also μ seine frühere Bedeutung verliert.

In welcher Weise die Beobachtungen bei weiteren Röhren mit denjenigen für enge Röhren vergleichbar gemacht werden, ist oben bereits angegeben.

Auch die oben angeführten Versuche von C. FREUND über die durch elektrische Endosmose ausgeströmten Flüssigkeitsmengen wurden von DORN nach

[1]) DORN, WIED. Ann. 9, pag. 513. 1880; 10, pag. 46. 1880.

der HELMHOLTZ'schen Theorie berechnet. Es ergaben sich bei Lösungen von schwefelsaurem Zink aus der Formel

$$U_1 = \frac{\sigma J}{4\pi k^2}\left(\varphi_i - \varphi_a + l\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right),$$

unter der Annahme $l = 0$, für $\varphi_i - \varphi_a$ folgende Werthe:

Zinksulfatlösungen.

Spec. Gew.	$\frac{U_1}{J}$	$\frac{1\cdot3092}{k^2}$	$\frac{1}{\sigma}$	$\varphi_i - \varphi_a$
1·0996	0·2747	0·8098	281·7	1·139
1·1620	0·1686	0·6280	386·2	1·334
1·2057	0·1442	0·5064	431·2	1·543
1·3183	0·1221	0·2871	468·2	2·503

GRAETZ.

Polarisation.

I. Allgemeines.

Wenn ein galvanischer Strom durch eine elektrolytische Flüssigkeit fliesst, so werden die Elektroden, welche den Strom in die Flüssigkeit leiten, stets elektrisch different gegen einander. Es entsteht also in der elektrolytischen Zelle eine elektromotorische Kraft, die einerseits während des Stromdurchgangs selbst bereits wirkt, andererseits aber auch nach Aufhören des elektrolysirenden Stroms noch eine mehr oder minder lange Zeit anhält. Man bezeichnet diese elektromotorische Kraft als »die elektromotorische Kraft der Polarisation«, den durch sie erzeugten Strom als »Polarisationsstrom«. Durch den Durchgang des ursprünglichen, »polarisirenden« oder primären Stromes werden nämlich die Elektroden in ihrer chemischen und physikalischen Beschaffenheit verändert, und zwar entweder oberflächlich oder in ihrer ganzen Ausdehnung. Diese Veränderung nennt man Polarisation, man sagt, die Elektroden seien polarisirt, und durch diese Veränderung entsteht eben die elektromotorische Kraft der Polarisation.

Die Polarisation der Elektroden kann entweder darin bestehen, dass dieselben durch die aus der elektrolysirten Flüssigkeit abgeschiedenen Substanzen selbst chemisch verändert werden. Das ist z. B. der Fall, wenn eine Bleiplatte oder Silberplatte als positive Elektrode dient und an ihr Sauerstoff auftritt. Dieser verwandelt dann das Blei oder Silber in Superoxyd.

Oder sie kann darin bestehen, dass die abgeschiedenen Substanzen die Elektroden nur bedecken, oder auch in sie eindringen, ohne jedoch mit ihnen in eine chemische Verbindung einzugehen. Dies ist der Fall, wenn sich Gase, namentlich Sauerstoff und Wasserstoff an den Elektroden ablagern. Allerdings ist auch hierbei häufig eine chemische Umwandlung, wenigstens in geringem Grade, vorhanden, die aber dabei nicht die Hauptwirkung hervorbringt, sondern nur secundäre Erscheinungen veranlasst. Die Thatsache, dass bei der Beladung mit elektrolytisch abgeschiedenen Gasen die Elektroden elektrisch different gegen einander werden, lässt sich am einfachsten dadurch zeigen, dass man zwei Platindrähte in ein Gefäss mit verdünnter Säure bringt, einen polarisirenden Strom