est très intéressante, sans doute, au point de vue théorique; mais son application aux liquides réels n'est nullement justifiée, même pour des vitesses aussi grandes que celles que l'on a atteintes; c'est ce que démontre le fait de l'intermittence [1]) du phénomène et le désaccord du calcul des vitesses et de l'observation directe.

Notre cas paraît analogue à celui du mouvement des corps plongés dans un liquide, où les calculs basés sur l'hypothèse des liquides parfaits, ne tenant compte ni de la dissipation de l'énergie ni de l'adhésion aux parois, aboutissent à des conclusions tout-à-fait incorrectes.

Quant à la formation des veines d'efflux, les expériences ont prouvé que les lois de la similitude dynamique s'y appliquent parfaitement; ceci est un argument important en faveur de notre explication qui réduit le phénomène aux lois ordinaires des liquides visqueux, notamment aux effets d'inertie s'accentuant à mesure de la rapidité du mouvement par rapport aux effets de la viscosité du liquide.

Le principe de similitude dynamique donne le moyen de prédire la forme des lignes de flux d'après les fig. 3, 4, 5, 6, pour des liquides à densité et viscosité quelconques; il est facile d'en déduire l'influence des dimensions de l'orifice, à savoir: les vitesses correspondantes sont en proportion inverse des dimensions; par conséquent, la veine se forme plutôt avec un orifice grand qu'avec un orifice petit [2]).

L'explication que nous avons donnée ne peut pas être considérée comme complète. Ce qui reste à faire, c'est le calcul théorique des lignes de flux; c'est là un problème sur lequel j'espère revenir prochainement.

[1]) En connexion, sans doute, avec les „mouvements turbulents" et la formation du son dans les tuyaux.

[2]) L'épaisseur de la paroi et la forme du vaisseau sont probablement indifférentes, jusqu'à une certaine limite.

XXVI. ZUR THEORIE DER ELEKTRISCHEN KATAPHORESE.

(Physikalische Zeitschrift, 6. Jahrgang, Nr. 17, 1905; pp. 529—531)

I. In einer unlängst erschienenen [1]) Arbeit hat Herr Cruse recht interessante Versuchsresultate mitgeteilt, denenzufolge die bisher bekannten Gesetze der elektrischen Kataphorese in zweierlei Hinsicht zu erweitern resp. zu modifizieren wären: 1) Mit zunehmender Temperatur wächst die durch Tondiaphragmen pro Stromeinheit überführte Wassermenge (die sog. Wiedemannsche Konstante) bis zu einem Maximum (bei ca. 35—40°) und nimmt dann wieder ab; 2) dieselbe ist nur bei geringen Stromdichten wirklich konstant, bei größeren Stromdichten nimmt sie bis zu einem Maximum zu, um dann wieder rapid abzunehmen.

Bezüglich der theoretischen Interpretation dieser Resultate möchte ich nun bemerken, daß dieselben nicht, wie Cruse meint, mit der aus Helmholtz' Theorie folgenden Formel:

$$M = (\varphi_i - \varphi_a)\frac{\sigma J}{4\pi\mu}$$

in Widerspruch stehen, sondern sich sehr wohl mit derselben vereinigen lassen.

Allerdings wurde die Leitfähigkeit des benutzten destillierten Wassers sowie deren Änderung mit Temperatur und event. auch Zeit, von Cruse nicht speziell gemessen, und auch über die Temperatur-Abhängigkeit der Potentialdifferenz der Doppelschichte $\varphi_i - \varphi_a$ kann man nichts Bestimmtes voraussagen; wenn aber als

[1]) Diese Zeitschr. 6, 201—204, 1905; ausführlicher in einer Göttinger Dissertation: „Über die elektr. Kataphorese des destillierten Wassers durch poröse Tondiaphragmen (Pukallmasse)".

Maßzahl des spezifischen Widerstandes σ die von Cruse beiläufig gemessenen Widerstände zwischen den Elektroden (resp. in deren Ermangelung die aus der Potentialdifferenz berechneten Widerstände) angenommen werden, und wenn man andererseits die genauen Werte der relativen Zähigkeit des Wassers (aus Landolt-Börnstein) für die betreffenden Temperaturen berücksichtigt, so erhält man für den Faktor $\frac{\sigma}{\mu}$ bei allen vier vom Verfasser angeführten Versuchsreihen ein Anwachsen bis zu einem Maximum, bei 29—40° (nur beim zweiten Versuch Abnahme und dann Anwachsen zu einem relativen Maximum) und dann wieder eine rasche Abnahme. Als Beispiel seien die betreffenden Werte für den in dieser Zeitschrift graphisch dargestellten Versuch angeführt:

t	9·5°	24·2°	31·0°	36·0°	40·2°	49·9°	65·8°
$\frac{\sigma}{\mu}$	405	491	476	498	488	363	296.

Eine quantitative Übereinstimmung mit der überführten Wassermenge ist natürlich bei dieser primitiven Berechnungsart gar nicht zu erwarten, aber qualitativ folgt ein ganz gleicher Gang aus Formel (1) und Beobachtung, unter Annahme eines konstanten $\varphi_i - \varphi_a$. Daß der Widerstand σ nicht der Zähigkeit proportional geht, ist wohl begreiflich, da er ja auch vom wechselnden Dissoziationsgrad abhängt. Ob aber der von Cruse beobachtete Gang eine ausnahmslose Regel bildet (z. B. auch für vollständig dissoziierte Elektrolyte gilt), ist von vornherein wohl nicht zu entscheiden.

Was nun die Abhängigkeit dieser Erscheinung von der Stromstärke anbelangt, könnte eine bei sehr großen Stromdichten auftretende Divergenz zwischen Beobachtung und jener Formel, welche als Grenzfall für schwache Ströme und daher „langsame" Bewegung abgeleitet wurde [1]), nicht überraschen. Trotzdem glaube ich, daß die von Cruse konstatierten Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz sich hinreichend als sekundäre Folgen der Stromwärme erklären lassen und somit auch hierin jene Formel nicht widerlegen. Man bedenke nämlich, daß für den Verlauf der Erscheinung die Temperatur des Wassers innerhalb der Poren des Diaphragmas maßgebend ist, welche bedeutend höher sein muß als

[1]) Smoluchowski, Bullet. Acad. Cracovie 185, 1903.

die von Cruse gemessene Mitteltemperatur des Wassers im Behälter. Eine ungefähre (etwas übertriebene) Abschätzung kann in folgender Weise geschehen: die Erwärmung des Wassers im linken Behälter während der ganzen ersten Versuchsreihe betrug 6·9°, im rechten Behälter 1·3°, der Quotient $\frac{6·9 - 1·3}{6·9 + 1·3} = 0·68$ gibt den Bruchteil der gesamten Stromarbeit an, welcher auf die Erwärmung des die Diaphragmaporen passierenden Wassers entfällt. Somit folgt aus der Anzahl 5157 Watt und der pro Sekunde übertretenden Wassermenge 16·5 gr eine Temperaturerhöhung von 51°, das ist im ganzen eine Temperatur von 68·5° für die größte Stromstärke. Daß bei dieser Temperatur eine Abnahme der überführten Wassermenge eintritt, ist nach den Resultaten des ersten Teiles selbstverständlich. Eine analoge Rechnung ergibt für die beobachteten Maximalwerte des Wiedemannschen Koeffizienten eine Diaphragmen-Temperatur von 50·2° bei der ersten und 40·7° bei der zweiten Versuchsreihe, in naher Übereinstimmung mit den Resultaten des ersten Teiles.

II. Einige Bemerkungen möchte ich auch anläßlich der von Cruse berührten Frage nach der Berechtigung der verschiedenen Theorieen der Kataphorese und verwandter Erscheinungen anschließen. Helmholtz' Theorie ist hier nicht in ihrer ursprünglichen Form anwendbar, da sich diese nur auf den Fall Poiseuillescher Kapillarröhren bezog, sondern in der verallgemeinerten Form, welche ich loc. cit. angegeben habe. Diese Theorie stimmt im wesentlichen mit der Theorie Lambs überein, nämlich darin, daß die elektrischen Kräfte, welche die Ladung der an den Wänden anliegenden Doppelschicht angreifen, die Flüssigkeit gleichsam „an der Haut" weiterziehen. Der Unterschied betrifft lediglich die Voraussetzungen über die Dicke der Doppelschichten. Ist dieselbe hinreichend groß im Vergleich zu molekularen Dimensionen, so wird die tangentiale Bewegung der äußersten Flüssigkeitsschichten längs der Wand gemäß den Gleichungen für zähe Flüssigkeiten vor sich gehen, wie die erste der obigen Theorieen annimmt. Ist dieselbe so klein, daß die Anwendung jener Gleichungen nicht mehr gestattet ist, so kann man doch immer noch annehmen, daß die geladene Grenzschichte mit einer der wirkenden Kraft proportionalen Geschwindigkeit sich bewegen wird, nur wird jetzt der Proportionalitätsfaktor nicht mehr a priori aus dem Zähigkeitskoeffizienten der Flüssigkeit ableitbar sein; dies ist die Bedeutung des bei Lamb an Stelle von $\frac{1}{\mu}$ auftretenden Faktors $\frac{l}{\mu d}$.

Bisher ist keine Erscheinung bekannt, welche eine Entscheidung zwischen beiden Theorieen ermöglichen würde; um Formel (1) zu widerlegen, müßte man eine unabhängige Methode zur Bestimmung von $\varphi_i - \varphi_a$ besitzen; dagegen könnte ein umfangreiches Beobachtungsmaterial eventuell einen Wahrscheinlichkeitsbeweis gegen Lambs Formel ergeben, falls sich nämlich die aus obigen Formeln berechneten Potentialdifferenzen verschiedener Stoffe in eine Spannungsreihe einordnen ließen.

III. Bei dieser Gelegenheit möge eine, wie ich glaube, noch nicht bemerkte Folgerung dieser Theorieen hervorgehoben werden, welche wohl einer direkten Verifizierung wert wäre. Es drängt sich nämlich die Frage auf, woher die infolge innerer Reibung der Flüssigkeit, namentlich in den Grenzschichten, erzeugte Wärme stammt, welche sich über die Joulesche Wärme superponieren muß. Offenbar aus der elektrischen Energie. Somit muß eine größere Elektrizitätsmenge hindurchgeleitet werden als ohne Wirkung der Oberflächenschichten.

Dies ist ohne weiteres klar, denn infolge Bewegung der Doppelschichtladung (oder geladener Ionen, was auf dasselbe hinauskommt) muß ein konvektiver Strom längs der Wände entstehen, dessen Größe sich z. B. für den einfachsten Fall einer zur Stromrichtung parallelen Röhre leicht ableiten läßt. Benutzen wir der Einfachheit wegen die Lambsche Bezeichnungsweise, so ist die Flächendichte der Elektrizität auf den Kondensatorplatten, welche bei Lamb die Doppelschichte vertreten: $\varepsilon = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi d}$ und die Geschwindigkeit, welche unter Einfluß des Potentialgefälles $\frac{\partial V}{\partial x}$ zustande kommt: $v = \frac{l}{\mu}\varepsilon\frac{\partial V}{\partial x}$, somit der Oberflächenstrom per cm des Umfanges der Röhre:

$$J_s = \varepsilon v = \frac{l}{\mu}\left(\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi d}\right)^2 \frac{\partial V}{\partial x}. \tag{2}$$

Die relative Vermehrung der scheinbaren Leitfähigkeit muß betragen:

$$\frac{J_s}{J_q} = \frac{l}{\mu}\left(\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi d}\right)^2 \frac{S\sigma}{\varphi},$$

wo S den Umfang, φ den Querschnitt der Röhre, σ den spezifischen Widerstand der Flüssigkeit bedeutet. Bei „isolierenden" Flüssigkeiten könnte die Wirkung dieser Oberflächenströme jene der Volumleitung leicht bei weitem überdecken, namentlich falls $\frac{S}{\varphi}$ (z. B. durch Verwendung fein zerteilter Substanzen, Quarzwolle etc.) vergrößert wird. Diese Formel ließe sich dann zu einer quantitativen Schätzung von l resp. d (nach Helmholtz identisch) benutzen. Erscheinungen, welche sich derartig deuten lassen, sind ja öfters beobachtet worden, aber einwandfreie, insbesondere quantitative Versuche sind wohl nie gemacht worden. In ähnlicher Weise muß auch die Gegenwart eines an sich nicht leitenden Pulvers eine scheinbare Vermehrung der Leitfähigkeit bewirken.