

Speciell für Wassermolecüle hat Hr. Lorenz<sup>1)</sup> von verwandten Gesichtspunkten aus, aber auf weniger unmittelbarem Wege, als obere Grenze der Distanz 0,1 Milliontel mm berechnet. Hr. W. Thomson<sup>2)</sup> leitet aus ganz anderen Gesichtspunkten als untere Grenze derselben Distanz den Werth 0,05 Milliontel mm ab. Diese untere und die vorhin gefundene obere Grenze unterscheiden sich also um weniger als das Vierfache voneinander und schliessen mithin den wahren Werth bereits sehr eng ein.

Auf der andern Seite mag diese Uebereinstimmung als eine fernere Empfehlung der Hypothese von den drehbaren electrolytischen Molecülen angesehen werden, so dass diese Hypothese nunmehr vielleicht in den wichtigsten Stücken eine gewisse Wahrscheinlichkeit erlangt hat, wenngleich es selbstverständlicher Weise noch mancher weiteren Untersuchung bedürfen wird, um alle sich daran knüpfenden Fragen zu beantworten.

Darmstadt, den 26. April 1878.

---

## II. *Ueber unipolare Electricitätsleitung; von* *F. Braun.*

(Aus den Ber. der Naturw. Ges. zu Marburg; vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Bei Gelegenheit einer früheren Publication „Ueber Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz in metallisch leitenden Körpern“<sup>3)</sup> hatte ich eine weitere Mittheilung angezeigt, welche für einzelne Stücke eines der betreffenden Körper numerische Angaben als Belege zu den allgemeinen Resultaten geben sollte. Als einen passenden Körper habe

---

1) Pogg. Ann. CXL. p. 644.

2) Nature 1870.

3) Wied. Ann. I. p. 95.

ich Psilomelan gewählt. Derselbe ist eine Verbindung von einer Basis (Manganoxydul nebst Baryt oder Kali) mit Mangansuperoxyd und Wasser. Aus demselben liess ich Platten schleifen von etwa 8 mm Dicke und  $35 \times 20$  qmm Fläche.

1. Contacte. Kleine aus Metall gearbeitete Klemmen, welche die Form von Tischlerschraubzwingen besaßen, wurden an die Platte festgeschraubt. Von dem Bügel dieser Schraubzwingen war der Psilomelan isolirt durch zwischengelegtes Papier. So berührte nur die Spitze der Schraube das Mineral; an dieser Stelle trat der Strom in den Körper ein resp. aus. Die Spitze der Schraube, da, wo sie das Mineral berührte, war gebildet durch einen kleinen Stift aus Platin von etwa 3 mm Länge und 2 mm Dicke; das untere Ende dieses Platinstiftes war halbkugelig gestaltet. Platin ist weicher als Psilomelan (Härte 5,5 bis 6); daher scheuerte sich beim Anziehen der Schraube etwas Platin ab; es entstand so auf dem Mineral ein aus Platin gebildeter Flecken, welcher unter dem Mikroskop gemessen werden konnte und einen angenäherten Schluss auf die Grösse der Contactfläche gestattete. Das abgeschauerte Platin haftete so fest auf dem Psilomelan, dass es durch Reiben mit Papier oder glattem Stahl nicht entfernt werden konnte; es liess sich nur gleichzeitig mit den nächstgelegenen Psilomelantheilchen durch Abschleifen wegbringen. Man muss danach wohl annehmen, dass es durch Molecularkräfte haftete, d. h. dass die Bedingungen erfüllt sind, welche man bis jetzt als die einzigen für sicheren (metallischen) Contact ansehen kann. Die Grösse des Platinfleckens fand sich etwa zu  $\frac{1}{3}$  qmm.

2. Der Druck der umgebenden Luft ist ohne nachweisbaren Einfluss auf die Erscheinungen. Die durchgängige Analogie, welche sich im Verhalten der in Rede stehenden Körper zu dem Verhalten der Gase gegen den electricischen Strom zeigt, macht es nöthig, den Gedanken, dass die Erscheinungen durch Luftschichten auf der Oberfläche der Körper bedingt seien, möglichst weit experimentell zu verfolgen. Aus diesem Grunde wurde

auch noch (ausser den anderen schon früher veröffentlichten Versuchen) die Psilomelanplatte, welche mit den im §. 1 beschriebenen Contacten versehen war, im luftverdünnten Raume einer Quecksilberluftpumpe untersucht. Die Platte wurde nach einander untersucht 1) in Luft von gewöhnlichem Druck; 2) dann die Luft ausgepumpt bis das Manometer keine Druckveränderung mehr anzeigte; 3) dann der Raum noch 5 mal, später noch 20 mal evacuirt, bis das Quecksilber anschlug wie in einem gut ausgekochten Barometer; 4) endlich nachdem die Platte  $2\frac{1}{2}$  Tage unter diesem Drucke gestanden hatte, wieder untersucht und dann fortwährend Messungen gemacht, während man Luft langsam einströmen liess. Die Messungen bezogen sich auf das Verhalten gegen den constanten Strom, gegen den Inductionsstrom, und endlich gegen beide zugleich. Es muss dabei bemerkt werden, dass die Bussole in allen Versuchen einen Siemens'schen Glockenmagneten enthielt, welcher fast aperiodisch schwang, so dass dadurch die Messungen sehr rasch aufeinander folgen konnten. Es zeigten sich stets bis auf die möglichen Fehler quantitativ genau dieselben Erscheinungen.

3. Um auch einen objectiven Beweis dafür geben zu können, dass die Ursache des mit der Stromstärke variablen Widerstandes nicht in electrolytischen Vorgängen liege, habe ich den Strom von 8 Grove'schen Elementen 9 Stunden lang durch einen Kreis fliessen lassen, welcher gebildet war 1) aus einer Kupferkiesplatte, an welche sehr kleine Silberelectroden angepresst waren, 2) aus einer Psilomelanplatte mit breiten Goldcontacten, 3) aus einem Voltameter aus Kupfervitriollösung mit Kupferelectroden bestehend. Nach Beendigung des Versuches hatte der Strom 1,404 gr metallisches Kupfer im Voltameter abgeschieden; die Silberelectroden des Kupferkieses dagegen zeigten keine Spur einer Bildung von Schwefelsilber. Kupferkies und Psilomelan zeigten zwar beide eine geringe Gewichtsverminderung (ersterer von 0.0025, letzterer von 0,0010 gr),

welche aber proportional dem Volumen der beiden Stücke war und daher wahrscheinlich von der Verschiedenheit der Temperatur und des (damals gerade sehr schwankenden) Barometerstandes herrührten, welche zur Zeit der Wägungen herrschten. Leider wurden dieselben nicht mitbeobachtet und behalte ich deshalb eine definitive Entscheidung einer neuen Versuchsreihe vor. — Beim Anlegen von zwei gleich warmen Electroden aus verschiedenen Metallen an die Minerale wurde niemals die Entstehung eines Stromes beobachtet, was gleichfalls gegen die Annahme einer electrolytischen Leitung spricht. Feste, electrolytisch leitende Körper, wie Schwefelsilber, geben, wie Hittorf nachgewiesen hat, unter solchen Umständen einen Strom.

4. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromintensität wurde meist mittelst der Methode des Differentialgalvanometers untersucht.

Waren an eine Platte mehrere Contactschrauben (fünf) angesetzt, so zeigte sich für kleine Intensitäten, dass weit aus der grösste Theil des ganzen Widerstandes von der Contactstelle herrührt; zwischen mehreren Contactstellen, welche gleichzeitig der Strom nebeneinander durchfliesst, verzweigt er sich nach dem umgekehrten Verhältniss der Widerstände.

Graphische Darstellungen des Widerstandes als Function der Stromstärke zeigen, dass derselbe mit abnehmender und zunehmender Stromstärke einem constanten Werthe zustrebt, zwischen beiden sich aber sehr rasch ändert. Die Gränzen, bei welcher er für kleine Stromstärken constant ist, habe ich für Psilomelan nicht mit Sicherheit erreichen können, wegen der dann zu geringen Empfindlichkeit des Multiplicators; die zweite Periode, in welcher der Widerstand wieder constant ist, war wegen der bei grossen Stromstärken raschen zeitlichen Widerstandsabnahme nicht dem Experimente zugänglich. Um einige Zahlen zu geben, so änderte sich der Widerstand bei Erhöhung der electromotorischen Kraft von 0,053 auf 1,00 Grove von 43 S.-E. auf 37,28 für beide Stromrichtungen; von 160 auf 138,7 in

der einen Richtung, auf 142,14 in der anderen Richtung; von 38,7 auf resp. 33,54 und 33,43; von 192 auf resp. 138,28 und 137; von 95 resp. 96 auf 76,65 resp. 78,73; von 310 auf 261 resp. 264,3; von 29,6 auf 25,36 resp. 25,23.

Ob auch innerhalb des Psilomelans selber an Stellen, wo der Querschnitt sehr klein wird oder sich für zwei entgegengesetzte Richtungen verschieden rasch (trichterförmig) verengt, die anomalen Erscheinungen auftreten, ähnlich wie in Geissler'schen Röhren mit sogenannten Trichterventilen, habe ich nicht entscheiden können, da es den Schleifereien nicht gelungen ist, aus dem spröden Material Stücke herzustellen, wie ich dieselben für diesen Zweck nöthig hatte. Ich habe nur constatiren können, dass auch dann, wenn auf eine mit breiten Electroden versehene Psilomelanplatte eine andere, gleichfalls mit breiten Electroden versehene Stange von Psilomelan, welche unten in eine feine Spitze ausgeschliffen war, aufgesetzt wurde, noch eine sehr ausgesprochene Abhängigkeit von Richtung (Intensitäten z. B. wie 43:49) und Intensität vorhanden war. Der positive Strom trat leichter aus der Psilomelanspitze in die Platte aus als ein. Es blieb dieselbe Stromrichtung begünstigt, als die Psilomelanplatte, auf welcher die Psilomelanspitze aufstand, durch eine frisch geputzte Kupfer- oder Zinkplatte ersetzt wurde. Ebenso wenig wie ich danach einen Einfluss der electromotorischen Stellung des Metalles der Electroden erkennen konnte, liess sich ein Einfluss der specifischen Leitungsfähigkeit derselben nachweisen.

5. Wird der Strom eines kleinen Inductionsapparates durch Psilomelan geleitet, so geht, wie es allgemein für diese Stoffe zu sein scheint, der Oeffnungsstrom leichter hindurch als der Schliessungsstrom. Ich schaltete in den primären Kreis eines kleinen Inductionsapparates, welcher den Unterbrecher abgab, noch eine Spirale, welche mit einer secundären Spirale von 18 S.-E. Widerstand umgeben war; in die primäre Spirale wurde noch ein Bündel dünner Eisendrähte gelegt.

Der Oeffnungsstrom selber durchfliesst wieder den Körper je nach seiner Richtung mit verschiedener Leichtigkeit. In den von mir untersuchten Fällen zeigte sich nun Folgendes:

Wenn der Oeffnungsstrom des Inductionsapparates in einer bestimmten Richtung leichter das Mineral durchfliesst, so durchfliesst umgekehrt der constante Strom dasselbe leichter in der entgegengesetzten Richtung.

Wenn dieser Satz sich allgemein bestätigte, so würde er uns eine höchst bemerkenswerthe Analogie zu anderen Erscheinungen geben. Wir wissen, dass in Gasen der Widerstand für die Entladung des constanten Stromes als Lichtbogen grösser ist am positiven Pol als am negativen; das Umgekehrte findet für den Oeffnungsstrom des Inductoriums statt. Ein vollkommener Parallelismus mit dieser Erfahrung wäre dann in dem obigen Satze an ganz anderen Körpern gefunden, und wir würden schliessen dürfen, dass dies Verhalten ein allgemeines wäre, welches den Molecülen der betreffenden Körper selbst zukäme. Zur weiteren Erklärung des Verhaltens der Gase gegen die electricen Entladungen müssten die speciellen Bedingungen, welche in der Beweglichkeit der Molecüle liegen, hinzugezogen werden. Es ist danach vielleicht nicht ohne Interesse zu bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, mit den mir zu Gebote stehenden Mitteln eine Abhängigkeit der Stromvertheilung in Psilomelan von magnetischen Kräften nachzuweisen.

6. Von wesentlichem Interesse erscheint danach noch die folgende Frage: Wenn electriche Entladungen, welche mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen, mit verschiedener Leichtigkeit durch die betreffenden Körper hindurchgelassen werden, ist dies eine Eigenschaft der betreffenden Entladungsart selbst, welche nur auf sie selbst beschränkt ist, oder ist es eine Art molecularer, wenn auch sehr rasch verschwindender Aenderung, welche sich dann auch für andere, aber gleichzeitig eintretende Entladungsarten

wiederfindet? Mit anderen Worten: Wenn ein discontinuirlich verlaufender Inductionsstrom die Körper durchfließt, ändert sich damit auch gleichzeitig der Widerstand, welchen der Körper dem Durchgange des constanten Stromes darbietet oder ist für den letzteren, mit der ihm eigenthümlichen stetigen Entladungsart der Widerstand derselbe, wie wenn die andere Entladungsart nicht vorhanden wäre? Ist die durch das Verhalten gegen den Inductionsstrom angezeigte Aenderung beschränkt auf diese specielle Art der electricischen Entladung oder besteht dieselbe, einmal eingeleitet, auch für andere electricische Entladungen? Diese Frage habe ich schon früher, ohne auf die principielle Bedeutung derselben hinzuweisen, experimentell beantwortet: An der Aenderung im Widerstande, welche die discontinuirliche Entladung hervorbringt, participirt auch die Entladungsart des continuirlichen Stromes. Durchfließt also gleichzeitig mit dem Inductionsstrome ein constanter Strom den Körper, so ist nicht nur für den ersteren, sondern auch gleichzeitig für den letzteren der Widerstand verringert.

Ich erwähne hier nur, um eine Andeutung der Zahlenverhältnisse zu geben, dass bei Psilomelan der Widerstand für den constanten Strom um volle 30% und darüber sank, wenn gleichzeitig ein Inductionsstrom den Körper durchfloss.

Bemerkenswerth ist hier auch, dass die Aenderung des Widerstandes für den constanten Strom nicht proportional war mit der Aenderung des Widerstandes für den Oeffnungsstrom (im Verhältniss zu der Widerstandsänderung für den Schliessungsstrom). —

Diese letzteren Punkte scheinen mir von Bedeutung zu sein für unsere Anschauungen über das Verhalten derjenigen Körper gegen electricische Ausgleichungen, welche nicht einfach entweder in den Kategorien der einfachen metallisch leitenden oder der unter Zersetzung leitenden binären Verbindungen untergebracht werden können. Fragen aber, welche ich bis jetzt zu beantworten noch nicht in der

Lage war, würden insbesondere die sein nach der Abhängigkeit der Ventilwirkung von der Geschwindigkeit der Unterbrechungen, ferner nach dem Einflusse, welchen die electromotorische Kraft eines constanten Stromes auf die Widerstandsänderung für denselben hat, wenn gleichzeitig ein alternirender Strom den Körper durchsetzt, endlich ob die Intensität beim Schliessen eines Stromkreises, welcher einen Körper enthält, ebenso ansteigt wie wenn ein äquivalenter metallischer Widerstand an seiner Stelle sich befände. —

7. Je mehr ich bis jetzt die Erscheinungen verfolgt habe, desto vollkommener hat sich auf Schritt und Tritt die Analogie zu dem Verhalten der Gase gezeigt, nur dass hier im allgemeinen der Widerstand abnimmt, während er bei Gasen zunimmt mit der Intensität. Während wir sonst Untersuchungen über noch nicht genügend bekannte Eigenschaften der Materie gern bei den Gasen anfangen, als bei Körpern, über deren Constitution wir die bestimmtesten Vorstellungen haben, so scheint hier der umgekehrte Weg eher zum Ziele zu führen; denn vor Gasen von gewöhnlicher Temperatur haben die Körper wie Psilomelan den Vorzug, dass sie continuirlich leiten schon von den schwächsten electromotorischen Kräften an, vor Gasen von höherer Temperatur den Vortheil, dass die Ausgleichungen der Electricität von Molecül zu Molecül vor sich gehen müssen, während dieselben ihren Ort nicht verändern. Indem wir diese Körper vorher in die Untersuchung einschieben, wird gewissermaassen der Behandlung des allgemeineren Falles (in welchem die Molecüle translatorischer Bewegung fähig sind) die eines speciellen vorausgeschickt, von welchem sich vermuthlich leichter zum letzteren übergehen lässt.

8. Noch einige gelegentliche Bemerkungen möchte ich mir erlauben. Die eine betrifft die Beobachtungen Schuster's über unilaterale Leitung (Phil. Mag. (4) CLVIII). Schuster fand in einem Kreise, welcher durch einen Multiplicatorrahmen, in dem ein Magnet rotirte, und einen Multiplicator gebildet war, eine Ablenkung. Dies erklärt sich vermuth-



lich aus dünnen Schichten Kupferoxyd oder Kupferoxydul, welche den Draht da bedeckten, wo er eingeklemmt war; ich habe schon bei früherer Gelegenheit erwähnt, dass stark oxydirte Metalle die von mir bei Mangansuperoxyd etc. beschriebenen Erscheinungen zeigen können. Die Auffassung, welche Christiani von der unilateralen Leitung hat (Ueber irreciproke Leitung electrischer Ströme. Berlin, Friedländer. 1876; pag. 92, 93) dürfte wohl kaum von Schuster getheilt werden. Christiani glaubt die Erscheinung mit Sicherheit nach Belieben hervorrufen zu können, was Schuster nicht gelang. Zu dem Ende klemmt er zwei überspinnene oder einen überspinnenen und einen nackten Draht überzwerch in eine Fricke'sche Arterienpincette oder klemmt „ein überspinnenes Drahtende, jedoch nur sehr leicht und oberflächlich, so dass die Metallflächen nicht in Berührung gelangen, in eine Schraube der Leitung ein“. Christiani schaltet also eine Funkenstrecke in den Kreis; er bedarf auch starker Schläge und warnt vor dem Experiment, weil Durchbrechungen innerhalb der secundären Rolle zu befürchten sind. Bei Schuster dagegen war die inducirte electromotorische Kraft jedenfalls ungleich geringer.

Der zweite Punkt betrifft die schon früher von mir gelegentlich erwähnten freiwilligen Aenderungen der Erscheinungen. Es scheint danach, als ob in den Oberflächenschichten der Körper moleculare Veränderungen vor sich gingen, wie dieselben auch schon früher, z. B. von Seebeck, an festen Körpern und neuerdings auch an schwach gekrümmten Stellen der Oberfläche von Flüssigkeiten durch Quincke nachgewiesen worden sind.

Endlich darf ich vielleicht darauf hinweisen, dass die ungemein starke Aenderung des Uebergangswiderstandes mit der Grösse der Contactfläche, welche die Körper (z. B. Bleiglanz, Schwefelkies, Psilomelan) zeigen, dieselben für die Zwecke des Mikrophons voraussichtlich sehr geeignet macht. Den Versuch auszuführen hatte ich bis jetzt keine Gelegenheit.

---