Wenn nun die Herren J. und P. Curie die von Hrn. Friedel angegebene electriche Vertheilung am Bergkrystalle als der Aenderung der Temperatur entstammend zu Grunde legten, so mussten sie der Ansicht sein, dass ihr oben ausgesprochenes Gesetz auch für den Bergkrystall Geltung habe, während doch in Wirklichkeit die an ihm beobachteten Erscheinungen jenem Gesetze widersprechen. Dieser Widerspruch lässt sich auch nicht mittelst des oben p. 641 angeführten Zusatzes beseitigen; denn der Bergkrystall besitzt in der Richtung der Nebenaxen einen positiven Ausdehnungscoëfficienten, und zwar ist derselbe sogar grösser als in der Richtung der Hauptaxe.

VII. Ueber die durch Entladung von Leydener Flaschen hervorgerufene Zersetzung des Wassers an Platinelectroden; von Franz Streintz.¹⁾

(Aus dem 83. Bd. d. Wien. Ber. II. Abth. p. 618, vom 17. März 1881; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Es ist eine bekannte, zuerst von Paets van Troostwyck²⁾ beobachtete Erscheinung, dass eine Leydener Flasche, deren Belegungen mit in Wasser tauchenden Drähten verbunden werden, Zersetzung des Wassers durch Entwicklung von Knallgas an beiden Electroden hervorruft. Riess³⁾ ist der Ansicht, dass diese Zersetzung keine electriche sein könne, und sucht die Ursache derselben in der durch den Entladungsstrom an den Electroden entwickelten Hitze, nachdem Grove⁴⁾ den Nachweis geliefert hatte, dass glühendes Platin Wasser zu zersetzen im Stande sei.

Es war daher von Interesse, die durch Entladungsströme,

1) Ausgeführt im phys. Laborat. des k. sächs. Polytechn. in Dresden.

2) Paets van Troostwyck, man sehe Riess, Reibungselectricität, 2. § 591.

3) Riess, l. c. 2. § 593.

4) Grove, Pogg. Ann. 71. p. 214. 1847.

von Leydener Flaschen entstehende Wasserzersetzung etwas eingehender zu untersuchen. Dazu erschien es vor allem erforderlich, die Entladung durch Einschaltung eines sehr grossen Widerstandes derart zu modificiren, dass das Potentialgefälle in der Zersetzungszone verhältnissmässig klein wurde, und eine Lichterscheinung in derselben nicht auftreten konnte.

Die entladenen Electricitätsmengen wurden galvanometrisch, die electromotorische Kraft der Zersetzung am Electrometer gemessen.

Um die störenden Einflüsse, welche die electrostatisch geladenen Apparate durch Influenz auf die Quadranten des Electrometers ausübten, zu beseitigen, wurden einerseits Electricitätsquelle und Leydener Flaschen in möglichst grosser Entfernung vom Electrometer aufgestellt, andererseits aber befanden sich alle übrigen electrostatisch geladenen Theile der Leitung eingeschlossen in anderen mit der Erde verbundenen Leitern.

Zudem musste dafür gesorgt werden, dass die Quadranten des Electrometers nicht längere Zeit isolirt, sondern entweder mit der Zelle oder mit der Erde verbunden waren.

Diesen Bedingungen genügte die im Folgenden beschriebene Einrichtung, deren Angabe ich im wesentlichen dem Hrn. Hofrath Prof. Töpler zu verdanken habe.

§ 1. Anordnung der Versuche. — Die Electroden *ee* (Fig. 1 Taf. V) einer Toepler'schen Influenzmaschine mit zwei rotirenden Scheiben waren zunächst mit einer Umschaltvorrichtung *C* verbunden. Diese bestand aus vier quadratisch auf eine Glasplatte aufgesetzten Siegellacksäulen, auf welche mit Quecksilber gefüllte Glasnäpfchen aufgekittet waren. Durch Kupferbügel konnten letztere zu zweien combinirt werden. Zwei Näpfchen führten zu den Electroden der Maschine, das dritte stand metallisch mit der Erde (der Gas- und Wasserleitung des Hauses), das vierte endlich mit der inneren Belegung einer Leydener Batterie *L* von 18 Flaschen¹⁾.

1) Die Flaschen hatten bei einer Höhe von 39 cm, einem Durchmesser von 12,5 cm und bei einer Glasstärke von 4,5 mm eine mit Stanniol belegte Oberfläche = 0,124 qm.

die in Gruppen zu drei verwendet werden konnten, in Verbindung.

Die äussere Belegung der Batterie war zur Erde abgeleitet; von der inneren Belegung führte ein Leitungsdraht, der in einem weiten, ungefähr 2 m langen Metallrohre *R* steckte und durch in der Mitte durchbohrte Scheibchen aus Hartgummi von demselben isolirt war, zu der ersten Kugel eines Funkenmikrometers *M*. Die Kugeln desselben hatten einen Durchmesser von 40 mm. Neben dem Mikrometer stand ein mit destillirtem Wasser gefülltes U-förmiges Glasrohr *W*, dessen Oeffnungen mit durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen waren; durch die Durchbohrungen gingen Kupferdrähte, die in die Flüssigkeit tauchten, und von denen der eine zur Veränderung des Widerstandes tiefer oder weniger tief eingesenkt werden konnte. Die Kupferdrähte waren einerseits mit der zweiten Kugel des Funkenmikrometers, andererseits mit der Zersetzungszelle *P* verbunden. Von der Zelle ging eine Drahtleitung auf Siegelacksäulen zum Galvanometer *G*, von da zur Erde.

Funkenmikrometer und Glasrohr standen in einem gleichfalls zur Erde abgeleiteten Kasten aus Zinkblech, sorgfältig von demselben isolirt. Der Kasten besass eine seitliche Thüre und war mit drei Oeffnungen, zwei an gegenüber liegenden Seitenwänden, deren eine zur Aufnahme des Metallrohres diente, und deren andere mit einem durchbohrten Hartgummischeibchen bedeckt war, durch welches der zur Zersetzungszelle führende Draht ging, versehen. Die dritte Oeffnung *O* befand sich am Deckel des Kastens, auf welchem eine starke Eisenschiene aufgelöthet war, an die zwei von kurzen Messingfüssen getragene Säulen aus gut isolirendem Glase eingekittet waren. Eine davon *h*, 16 cm hoch, stand aufrecht und trug eine oben mit einer galvanischen Klemme versehene Messinghülse, die mit einem Quecksilbernäpfchen *q* und einem Messinghaken *m* im Contacte stand. Die andere Glassäule *h'* von 22 cm Höhe war durch ein Charnier um eine Axe der Schiene drehbar und trug gleichfalls eine mit Klemme und Metallhaken versehene Hülse.

Um dieselbe Axe drehbar war ein Messingbügel *b*, der

in fester Verbindung mit der Säule *h'* direct auf die Schiene gelöthet war und auf den Haken *m* aufgelegt werden konnte.

Die Klemme der festen Säule wurde über eine zum Vergleiche mit einem Daniell-Elemente dienliche, der oben beschriebenen analoge Umschaltvorrichtung *C* durch einen auf Siegellackstangen ruhenden Draht mit einem Quadrantenpaare des Electrometers *E* verbunden, während das andere Quadrantenpaar dauernd zur Erde abgeleitet war. Die Klemme der drehbaren Säule hingegen stand mit der isolirten Electrode der Zelle im Contacte.

Die Function dieser Vorrichtung ergibt sich folgendermassen: Steht die Säule *h'* aufrecht, so hängt der Messingbügel *b* auf dem Haken *m*. Beide Quadrantenpaare des Electrometers sind somit zur Erde abgeleitet. Hat der Entladungsstrom seinen Weg durch Mikrometer, Glasrohr, Zelle und Galvanometer vollendet, so wird der Bügel zur Seite gezogen und auf die erste Kugel des Mikrometers niedergelassen. Dadurch wird der Rückstand der Batterie entladen, gleichzeitig aber taucht der Haken der drehbaren Säule in das Quecksilbernäpfchen *q* und verbindet die isolirte Electrode der Zelle mit dem nunmehr isolirten Quadrantenpaare des Electrometers.

Diese letztere Stellung ist die in Fig. 1 Taf. V angegebene.

Um noch die Zersetzungszone in sich schliessen, d. h. beide Electroden zur Erde ableiten zu können, war ein Draht an den Deckel des Kastens gelöthet, welcher mit seinem Ende *d* in das Quecksilbernäpfchen getaucht werden konnte.

Ueber den Widerstand des mit destillirtem Wasser erfüllten Rohres *W* bemerke ich, dass derselbe nur innerhalb sehr enger Grenzen verändert werden durfte, um einerseits, wie schon eingangs erwähnt, das Auftreten einer Lichterscheinung in der Zelle sicher zu verhüten, andererseits aber Partialentladungen der Batterie hintanzuhalten.

Die Beobachtungen wurden von mir allein ausgeführt. Um dies zu ermöglichen, liess ich die Influenzmaschine mit Hülfe eines kleinen Wassermotors in Function setzen.

Die Ablesungen am Galvanometer sowohl, als am Electrometer geschahen mit Fernrohr und Scala.

Das Galvanometer, durch einen die Richtkraft des Erdmagnetismus verstärkenden Magnet „stasirt“, hatte einen nach magnetischem Maasse gemessenen Reductionsfactor $C = 0,01918 \text{ mm}^{\cdot} \text{ mg}^{\cdot} \text{ Sec.}^{-1}$, eine Schwingungsdauer t von $3,02''$ und ein Dämpfungsverhältniss $k = 1,0312$. Die entladenen Electricitätsmengen wurden nach der Formel $Q = C(t/\pi) \alpha \sqrt{k}$, worin α den durch den Entladungsstoss erfolgten, auf den Winkel von $57,3^{\circ}$ als Einheit bezogenen Ausschlag der Magnetnadel bedeutet, berechnet und sind somit auf magnetisches Maass bezogen.

Das Electrometer, ein vorzügliches, nach Mascart von Carpentier in Paris, dem Nachfolger Ruhmkorff's, verfertigtes Instrument, musste erst zur subjectiven Beobachtung durch Anhängen eines leichten Planspiegelchens von 1 cm Seite und 0,5 mm Dicke an die Rückseite des dem Instrumente ursprünglich beigegebenen Convexspiegels eingerichtet werden.

Das Carpentier'sche Electrometer ist seiner grösseren Einfachheit und Präcision wegen den von White in Glasgow construirten Thomson'schen Quadrantenelectrometern weitaus vorzuziehen. Für die vorliegende Untersuchung kam noch ein besonders werthvoller Vorzug des französischen Instrumentes vor dem erwähnten englischen zur Geltung, der darin liegt, dass vollständige Proportionalität zwischen dem ersten und dem dauernden Ausschlage, den eine constante electromotorische Kraft hervorruft, besteht. Allerdings muss zur Erfüllung dieser Bedingung die die Ladung der Nadel vermittelnde Schwefelsäure von Zeit zu Zeit (10 bis 12 Tagen) erneuert werden, da das Innere des Instrumentes nicht genügend vor dem Eindringen von Staub geschützt ist.

Geladen wurde die Nadel mit einem Pole einer kräftigen Zamboni'schen Säule (der andere Pol war zur Erde geleitet), sodass ein Daniell-Element auf der in einem Abstände von 1,8 m aufgestellten Scale einen ersten Ausschlag von 250 Theilstrichen, einen dauernden von 210 nach beiden

Seiten durchschnittlich hervorrief. Ich habe die am Electrometer gefundenen Werthe der Uebersichtlichkeit halber auf die electromotorische Kraft des Daniell-Elementes als Einheit reducirt. Der Vergleich mit dem Daniell-Elemente erfolgte möglichst oft, obgleich die Veränderungen, welche die Ladung der Nadel im Laufe eines Tages erlitt, nur geringfügige waren.

Da ich von meinem Platze aus die Thätigkeit des Motors nicht sistiren konnte, so musste ich dem Messingbügel *b* erst die in der Figur gezeichnete Lage geben. Zudem tauchte der Draht *d* in das Quecksilbernäpfchen. Nun wurden die Ruhelagen beider Instrumente notirt. Für den Versuch wurde *b* gehoben und an *m* gehängt, der Draht *d* aber, der bisher das Electrometer zur Erde abgeleitet hatte, aus dem Näpfchen herausgeschleudert. Hatte der Entladungsstrom die Rolle des Galvanometers durchlaufen, so wurde Bügel *b* und Glassäule *k'* niedergelassen und die Ablenkung des Electrometerspiegels beobachtet.

Es war leicht, die Ablenkungen beider Instrumente unmittelbar nacheinander zu beobachten, da das Electrometer eine viel grössere Schwingungsdauer (11,2'') als das Galvanometer besass und während längerer Zeit seine Ruhelage unverändert beibehielt.

Als Electrolyten wendete ich zu allen Versuchen mit Schwefelsäure versetztes Wasser im Volumenverhältnisse 1:100 an.

Die Electroden bestanden aus Platin und wurden für jede Versuchsreihe in einer Gebläseflamme zur Weissgluth gebracht und erst in concentrirter Salpetersäure, darauf in Wasser und endlich in der als Electrolyt dienenden Flüssigkeit ausgekocht. Electroden von besonders kleiner Oberfläche stellte ich dadurch her, dass ich Drähte sorgfältig in Glas einschmolz — ich hatte mich früher davon überzeugt, dass das Glas auf die Zersetzungserscheinungen keinen Einfluss ausübt — und mit einer sehr feinen Eisenfeile so lange zuschliff, bis nur mehr der Querschnitt des Drahtes frei war. Die so erhaltenen Electroden wurden, um sie von etwaigen durch die Feile entstandenen metallischen Verunreinigungen zu befreien, zuerst längere Zeit in

verdünnte Salpetersäure gelegt und dann erst in der oben angegebenen Weise behandelt.

Die Oberflächen dieser kleinen Electroden wurden unter der Voraussetzung, dass die Drähte kreisförmigen Querschnitt besitzen, aus den unter dem Mikroskope an verschiedenen Stellen gemessenen Durchmessern der Drähte berechnet.

§ 2. Die electromotorische Kraft der Zersetzung. — Meine Bemühungen waren zunächst darnach gerichtet, einen Zusammenhang zwischen den entladenen Electricitätsmengen und der durch dieselben erzeugten electromotorischen Kraft der Zersetzung zu ermitteln. Zu diesem Zwecke entlud ich Electricitätsmengen von $35 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^{\frac{1}{2}} \text{ mg}^{\frac{1}{2}}$ angefangen bis zu $3500 \cdot 10^{-6}$ aufwärts, indem ich zuerst bei unveränderter Schlagweite die Flaschenzahl der Batterie von 3 bis auf 18 vermehrte, dann aber unter Anwendung der ganzen Batterie die Schlagweite von 0,1 bis 3,2 mm vergrösserte. Es ergab sich, dass die electromotorische Kraft der Zersetzung, welche letztere sich in Bezug auf ihre Richtung zum Entladungsstrom analog verhält, wie die galvanische Polarisisation zum polarisirenden Strom, im allgemeinen mit der entladenen Electricitätsmenge wächst, dies aber in so unzuverlässiger Weise, dass ich mir einen Schluss auf eine Beziehung beider Grössen nicht gestatten konnte. Bei ungeänderter Menge der Electricität schien die Spannung keinen Einfluss zu haben.

Bei diesen Versuchen beobachtete ich jedoch, dass die unmittelbar nach der Batterieentladung gemessene electromotorische Kraft der Zersetzungszone wesentlich davon abhing, ob die Zelle schon vorher zu Entladungen gedient hatte, wobei selbstverständlich zwischen den einzelnen Beobachtungen die Zelle jedesmal absichtlich so lange in sich geschlossen wurde, bis das Electrometer keine Potentialdifferenz mehr anzeigte, die vorausgegangene Zersetzung also scheinbar vollständig vernichtet war. (Die zur Vernichtung der Potentialdifferenz nothwendige Zeit war verschieden und

betrug für Platten etwa fünf Minuten, für kleine Electroden bis zu 40 Minuten.)

Der nächstfolgende Batterieschlag entwickelte zumeist eine grössere electromotorische Kraft der Zersetzung als der vorhergehende, vorausgesetzt, dass beide in der Richtung übereinstimmten. So war bei Platten ein fortwährendes Ansteigen — geringe Schwankungen abgerechnet — der jedesmal entwickelten electromotorischen Kraft zu bemerken, bei Wollaston'schen (Spitzen-) Electroden erreichte die Zersetzung nach wenigen Entladungen einen Maximalwerth, um dann in der Höhe desselben hin und her zu schwanken, bei Electroden kleinster Oberfläche, die ich im Folgenden immer „Querschnittselectroden“ nennen werde, war jedoch schon mit dem ersten oder zweiten Entladungsstrom ein Maximum der Zersetzung erreicht.

Wird aber bei einer solchen Beobachtungsreihe, nachdem schon eine Anzahl gleichgerichteter Batterieentladungen vorausgegangen, die Richtung dieser letzteren umgekehrt, so erfolgt eine plötzliche Verringerung der electromotorischen Kraft, welche meistens sehr beträchtlich ist.

In den nachfolgenden Tabellen führe ich einige Zahlenbelege für die erwähnten Erscheinungen an. Die erste Verticalcolumnne enthält die Ordnungszahl der Entladungen, die zweite, dritte und die weiteren Columnnen geben die den Entladungen entsprechenden Werthe für die electromotorische Kraft der Zersetzung an. In der ersten Horizontalreihe endlich befinden sich die Angaben über die jeder Columnne entsprechenden Grenzwerte der entladenen Electricitätsmengen Q , die Anzahl der verwendeten Leydener Flaschen n und den Abstand der Kugeln des Funkenmikrometers m angeführt.

Umkehrungen in der Richtung der Entladungsströme sind in den Tabellen durch den Werthen für die electromotorische Kraft vorgesetzte Sternchen (*) ersichtlich gemacht.

1. Platten. Oberfläche = 500 qmm.

	10 ⁶ Q = 423—465	473—480	1893—2008	2300—2423
	n = 3 m = 2,0 mm	n = 3 m = 2,2 mm	n = 15 m = 2,0 mm	n = 18 m = 2,0 mm
1	+ 0,115	+ 0,132	+ 0,185	+ 0,180
2	+ 0,129	+ 0,147	+ 0,193	+ 0,189
3	+ 0,137	+ 0,158	+ 0,200	+ 0,198
4	+ 0,151	+ 0,163	+ 0,210	+ 0,203
5	+ 0,148	+ 0,165	+ 0,212	+ 0,204
6	+ 0,154	+ 0,168	+ 0,218	+ 0,210
7	+ 0,151	+ 0,168	+ 0,222	+ 0,216
8	+ 0,157	+ 0,171	+ 0,231	+ 0,209
9	+ 0,145	+ 0,177	+ 0,235	+ 0,217
10	+ 0,154	+ 0,173	+ 0,231	+ 0,221
17	+ 0,178	+ 0,182	—	+ 0,245
18	—	*— 0,167	*— 0,220	*— 0,193

2. Drähte. Oberfläche = 1,70 qmm.

10⁶ Q = 1182—1577. n = 9 m = 2,6 mm.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
+0,602	0,615	0,616	0,670	0,700	0,714	0,778	0,771	0,762
		10	11	12	13			
		*— 0,520	0,524	0,536	0,584			

3. Wollaston'sche Electroden. Oberfläche = 0,35 qmm.

10⁶ Q = 1334—1348. n = 9 m = 2,3 mm.

1	2	3	4	5	6	7	8
+1,184	1,324	1,380	1,397	1,421	1,438	1,430	1,432

10⁶ Q = 3155—3220. n = 18 m = 2,6 mm.

1	2	3	4	5	6	7	8
+1,271	1,293	1,321	1,340	1,351	1,366	1,355	1,360

4. Querschnittselectroden. Oberfläche = 0,0065 qmm.

10⁶ Q = 1434—1535. n = 9 m = 3,0 mm.

1	2	3	4	5	6	7
+1,352	1,310	1,326	1,334	*— 1,168	1,122	1,122
		8	9	10	11	
		*+1,076	1,084	1,075	1,080	

10⁶ Q = 2323—2366. n = 18 m = 2,0 mm.

1	2	3	4	5
+1,353	1,349	1,341	1,343	*— 1,240
	6	7	8	9
	—1,230	1,200	*+1,145	1,132
				1,135

Ausser den bereits oben angeführten Ergebnissen liefern die Zahlenwerthe noch das weitere Resultat, dass die electromotorische Kraft der Zersetzung ganz wesentlich von der Oberfläche der Electroden abhängig ist, indem sie mit der Verkleinerung der Oberfläche zunimmt.

§ 3. Der zeitliche Verlauf der electromotorischen Kraft der Zersetzungszone nach der Entladung. — Schon die ersten Versuche hatten mich belehrt, dass die durch Leydener Flaschen hervorgerufene electromotorische Kraft der Zersetzung eine ausserordentlich rasche Abnahme mit der Zeit erleide. Wurde nämlich die isolirte Electrode der Zelle durch den Metallhaken der drehbaren Säule *h'* dauernd mit dem Electrometer verbunden, so nahm der Electrometerspiegel, nachdem der erste Ausschlag erfolgt war, nicht etwa wie dies bei einer constanten electromotorischen Kraft der Fall ist, eine bestimmte, dauernde Ablenkung an, sondern er war in fortwährendem, zuerst schnellerem, bald aber verlangsamtem Wandern gegen die ursprüngliche Ruhelage begriffen.

In der Erwartung, dass diese Abnahme der Zersetzung vielleicht besseren Aufschluss über die Natur der untersuchten Erscheinungen geben könne, als dies bei den Bestimmungen der unmittelbar nach der Entladung beobachteten electromotorischen Kraft der Fall war, habe ich derselben meine besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die experimentelle Ausführung hierzu ergab sich in einfacher Weise: War der durch den Entladungsstrom verursachte Ausschlag am Galvanometer erfolgt, so wurde das Spiel der Influenzmaschine sistirt, die erste Ablenkung des Electrometers beobachtet und die Verbindung zwischen Electrometer und Zelle durch Heben des Metallbügels *b* und Anhängen desselben an *m* aufgehoben. Das dadurch zur Erde abgeleitete Electrometer nahm nun nach einigen Schwingungen seine ursprüngliche, nur in seltenen Fällen eine von derselben verschobene Ruhelage ein.

In bestimmten Intervallen — meist wählte ich dazu zwei Minuten — wurde dann die Verbindung zwischen der stets isolirten Electrode und dem Electrometer wieder her-

gestellt und die zwischen den Electroden noch vorhandene Potentialdifferenz am ersten Ausschlage des Electrometer-
spiegels gemessen.

Ich untersuchte so den Verlauf der Zersetzung an Querschnittselectroden von 0,51, 0,17 und 0,0065 qmm Oberfläche.

Auch für den Verlauf der Zersetzung stellte es sich heraus, dass derselbe beeinflusst wird von der Anzahl der durch die Zelle geleiteten Entladungsströme, wenn sich auch letztere untereinander gleichen.

Die folgende Tabelle gibt den Verlauf der electromotorischen Kraft der Zersetzung an einem und demselben Paare während der Dauer aller Versuche in dieselbe Flüssigkeit tauchender Querschnittselectroden von 0,0065 qmm an, wie er nach 12 positiv gerichteten Entladungen von gleicher Intensität — soweit dies bei Anwendung des Funkenmikrometers möglich war — gefunden wurde.

Die Tabelle enthält in der ersten Horizontalreihe die Ordnungszahl der Entladungen in römischen Ziffern angeführt, darunter die entsprechenden, nur wenig differirenden Werthe für Q .

Die erste Verticalcolumnne gibt die in Minuten, ausgedrückte Zeit seit dem Durchgange des zersetzenden Entladungsstromes an, die weiteren Columnnen enthalten die zu den betreffenden Zeiten und Entladungen gehörigen Angaben über die electromotorische Kraft, wobei die electromotorische Kraft des Daniell-Elementes $D = 1000$ gesetzt wurde.

Der Abstand der Kugeln des Funkenmikrometers betrug 1,8 mm, die Batterie bestand aus 18 Flaschen.

Die Beobachtungen wurden an vier aufeinander folgenden Tagen ausgeführt. Ich habe dies an der Tabelle durch Doppellinien ersichtlich gemacht. (Siehe Tabelle, p. 655).

Wenn man die Tabelle überblickt, so bemerkt man, dass die Abnahme der Zersetzung um so langsamer von statten geht, je mehr Entladungsströme die Zelle bereits passirt haben. Eine Ausnahme davon machen nur diejenigen Beobachtungsreihen, welche von den nächstvorhergehenden durch die Dauer einer Nacht (doppelte Verticallinie) getrennt sind. Doch schon die folgende, an demselben Tage ausgeführte

Zeit	I 10 ⁶ Q = 1792	II 1803	III 1854	IV 1820	V 1803	VI 1780	VII 1894	VIII 1805	IX 1880	X 1870	XI 1783	XII 1792	galvan. 1877	polaris. 1854
0'	- 1035	- 972	- 1059	- 1045	- 1050	- 1072	- 1130	- 1145	- 1080	- 1058	- 1047	- 1049	- 1347	- 1386
2'	- 115	35	126	171	235	278	296	241	302	300	318	326	665	650
4'	- 31	21	108	146	204	248	264	216	270	260	280	288	423	404
6'	+ 4	23	98	136	194	231	245	203	253	242	264	269	379	379
8'	+ 17	12	94	130	187	219	233	194	238	230	248	253	357	360
10'	+ 24	10	91	125	175	209	222	188	228	219	242	242	340	346
12'	+ 27	10	89	121	171	203	212	180	218	211	229	232	326	339
14'	+ 29	10	86	118	167	197	206	176	211	205	221	223	—	328
16'	+ 29	10	84	115	163	191	200	172	204	194	210	212	309	318
18'	+ 29	10	82	112	158	185	192	165	198	188	202	205	301	311
20'	+ 28	9	78	109	154	180	186	160	191	181	194	200	293	306
22'	+ 29	8	78	107	148	174	182	156	183	177	189	192	288	293
24'	+ 29	8	76	105	144	170	180	153	178	172	182	188	283	287
26'	+ 29	8	75	101	142	165	172	148	173	167	177	182	280	276

Beobachtungsreihe erhebt sich über alle vorausgehenden, sodass eine steigende Tendenz im Verlaufe der Zersetzung nicht zu verkennen ist.

Würde man den Verlauf der Zersetzung durch Curven mit den Zeiten als Abscissen, den jeweiligen Potentialdifferenzen als Ordinaten darstellen, so könnte man sich überzeugen, dass die Curven sich mehr und mehr einander nähern und endlich nahe zusammenfallen.

Ich ging von der Annahme aus, dass ein einzelner Entladungsstrom noch nicht im Stande ist, an den Electroden einen gewissen, im Folgenden weiter erklärten Grenzzustand herzustellen, und glaubte denselben erreichen zu können, wenn ich vorher die Electroden galvanisch polarisirte. Zu diesem Zwecke stellte ich mir neue Electroden von ebenfalls 0,0065 qmm Oberfläche her und verband dieselben längere Zeit mit den Polen einer Säule von drei Daniell-Elementen. Darauf wurde die Zelle mehrere Tage in sich geschlossen belassen, bis der Polarisationsstrom vollkommen vernichtet war. Nun wurde nach Erneuerung der electrolytischen Flüssigkeit ein Entladungsstrom von derselben Richtung, wie vorher die des galvanischen Stromes gewesen, durch die Zelle geleitet.

So entstanden die beiden letzten Reihen der Tabelle, die mit den Worten „galvanisch polarisirt“ überschrieben sind. Der Verlauf der Zersetzung ist in diesen beiden Reihen nahezu identisch, liegt aber bedeutend höher als der nach dem zwölften Entladungsstrom beobachtete.

Die Entladungsströme waren, wie ich schon bemerkt habe, positiv gerichtet. Es musste also bei der gegebenen Anordnung und dem erwähnten analogen Verhalten zur galvanischen Polarisation die isolirte Electrode sich electro-negativ verhalten gegen die zur Erde abgeleitete Electrode, d. h. bei in sich geschlossener Zelle wäre die Richtung des Zersetzungstromes in der Flüssigkeit von der abgeleiteten zur isolirten Electrode gerichtet.

Eine auffallende Umkehrung in der Ladung der Electroden tritt beim ersten Entladungsstrom ein. Schon nach

sechs Minuten zeigt sich die isolirte Electrode electropositiv gegen die zur Erde abgeleitete.

Diese entgegengesetzte Potentialdifferenz ist in raschem Wachsen begriffen und nimmt bald einen constanten Werth an. Ich habe die Beobachtungsreihen viel weiter geführt, als ich in der Tabelle angegeben habe, und nach mehreren Stunden noch das Electrometer negativ geladen gefunden. Wenn auch die Zelle stundenlang in sich geschlossen blieb, so stellte sich doch nach längerem Oeffnen derselben allmählich negative Ladung des Electrometers wieder her.

Auch die zweite Beobachtungsreihe zeigte nach Verlauf einer Stunde eine Umkehrung in der Ladung, die, zwar viel geringer als die bei der ersten Reihe wahrgenommene, doch noch am nächsten Tage bemerkbar war; sie ist in der Tabelle nicht angegeben.

Die weiteren Entladungen, die an galvanisch polarisirten Electroden inbegriffen, liessen eine Umkehrung nicht zu Stande kommen. Wurde nunmehr die Zelle abgeleitet, so war nach einiger Zeit die Spannungsdifferenz an den Electroden für die Folge verschwunden.

Ich habe ähnliche Beobachtungsreihen an grösseren Querschnittselectroden von 0,17 und 0,51 qmm Fläche durchgeführt. Dieselben boten kein wesentlich neues Resultat. Auch hier wird der Verlauf der Zersetzung durch die Zahl der Entladungen verlangsamt. Das Ansteigen der einzelnen Beobachtungsreihen bis zur Annäherung an einen Grenz- zustand dauert aber um so länger, je grösser die Oberfläche der Electroden ist. So wurde bei den Electroden von 0,17 qmm eine Annäherung der Verlaufscurven vom 16. bis zum 20. Entladungsstrome bemerkt, bei den Electroden von 0,51 qmm Fläche hingegen gelang es nicht, diese Erscheinung zu beobachten. Galvanisch polarisirt, verhielten sich auch die Querschnittselectroden von grösserer Oberfläche in Bezug auf den Verlauf und die Nichtumkehr der Zersetzung wie die Electroden von 0,0065 qmm Fläche.

Was die mit der Zeit eintretende Umkehrung der electromotorischen Kraft der Zersetzungs- zelle anbelangt, so zeigten Electroden von 0,17 qmm Oberfläche nach dem vierten

Entladungsstrome, Electroden von 0,51 qmm hingegen nach einer grossen Reihe von Entladungen noch einen Uebergang in die entgegengesetzte Ladung an. Im letzteren Falle wuchs sogar nach den ersten Entladungen die nach gleichen Zeiten beobachtete entgegengesetzte Potentialdifferenz, erreichte nach dem 13. Entladungsstrome einen constanten Maximalwerth (0,083 D.), um erst nach weiteren Entladungen abzunehmen und endlich zu verschwinden.

Platten, auf den Verlauf der Zersetzung geprüft, boten wenig Bemerkenswerthes. Die schon anfänglich geringe electromotorische Kraft sank schon nach zwei Minuten auf ein Minimum herab. Auch hier trat aber erst nach einer Reihe von Entladungen Tendenz zur Umkehrung in der Ladung der Electroden ein.

Obgleich aus naheliegenden Gründen das mit der Zelle verbundene, mit destillirtem Wasser gefüllte Glasrohr *W* keinen Einfluss auf die obigen Beobachtungen ausüben durfte, so habe ich mich doch auch experimentell davon überzeugt, indem ich bei einer besonderen Versuchsreihe vor den Beobachtungen am Electrometer die leitende Verbindung zwischen *P* und *W* aufhob.

§ 4. Untersuchung eines speciellen Falles der galvanischen Polarisation. Schlussbemerkungen. — In einer Abhandlung: „Ueber die Natur der galvanischen Polarisation“, untersuchte Hr. Beetz¹⁾ die electromotorische Kraft der einseitigen Polarisation $Pt|H + Pt$, indem er am Electrometer die Potentialdifferenz zwischen reinem und electrolytisch mit Wasserstoff bedecktem Platin bestimmte. Es zeigte sich zwischen den beiden Platindrähten eine anfängliche Potentialdifferenz von 0,50 D., welche nach 10 Minuten auf 0,82 D. gestiegen war, um auf dieser Höhe längere Zeit hindurch constant zu bleiben. Nach einer halben Stunde erfuhr die Potentialdifferenz eine Abnahme, welche Hr. Beetz der Diffusion des Wasserstoffes zum anderen Drahte zuschrieb.

1) Beetz, Wied. Ann. 10. p. 348 ff. 1880.

Es ist nun bemerkenswerth, dass, wenn man nach der Beetz'schen Methode die einseitige Polarisirung an einer Electrode untersucht, welche von einem nur kurze Zeit dauernden galvanischen Strome durchflossen und dann sich selbst überlassen wurde, diese Electrode im Laufe der Zeit einer ungeladenen gegenüber ihr anfangs electropositives Verhalten in das entgegengesetzte verwandelt. Ich habe diese Erscheinung auf folgende Weise beobachtet:

In eine Platte (*P*, Fig. 2 Taf. V) aus Hartgummi waren vier Löcher eingegraben, von denen drei (*a*, *b*, *c*) mit Quecksilber gefüllt wurden. Durch einen Doppelbügel, der aus zwei halbkreisförmigen Kupferdrähten bestand, welche an ihrer Kreuzungsstelle durch einen mit einer Handhabe aus Elfenbein versehenen Messingring zusammengehalten war, konnte das Näpfchen *a* entweder mit *b* oder mit *c* verbunden werden. Von *b* führte ein Draht zu dem Zinkpole einer aus drei Daniell'schen Elementen bestehenden Kette, *c* war mit der Erde verbunden, *a* endlich mit einer Electrode der Polarisationsgefässe, welche durch einen Glasheber untereinander in Communication, mit dem bei den früheren Zersetzungsversuchen angewendeten Electrolyten gefüllt waren. Ausser der mit *a* verbundenen tauchte noch in dasselbe Gefäss eine zweite Electrode, welche mit der Glassäule *h'* (vgl. Fig. 1 Taf. V) im Contacte stand. Im zweiten Gefässe befand sich nur eine Electrode, die zum Kupferpole der Kette führte.¹⁾

Vor dem Versuche hatte der Doppelbügel die Stellung, dass er *a* mit *c* verband. Die galvanische Kette war mithin offen. Durch Verbindung der Säule *h'* mit *h* (Taf. V Fig. 1) konnte am Electrometer constatirt werden, ob zwischen der isolirten und der in demselben Gefässe befindlichen abgeleiteten Electrode eine zufällige Potentialdifferenz herrsche oder nicht. Meist trat, trotz vorangegangener sorgfältiger Behandlung der Electroden, der erstere Fall ein.

1) In Fig. 2 Taf. V ist der besseren Uebersichtlichkeit wegen die gasfreie Electrode als zwischen den beiden mit Gasen bedeckten Electroden befindlich angegeben, während sie sich thatsächlich seitlich von denselben befand.

Nun wurde die Verbindung zwischen Electrometer und Electrode wieder aufgehoben, der Doppelbügel rasch um- und wieder zurückgelegt und darauf die Glassäule h' abermals niedergelassen. Durch das Zurücklegen des Doppelbügels wurde die durch den kurz dauernden galvanischen Strom mit Wasserstoff bedeckte Electrode zur Erde abgeleitet, durch das Niederlegen der Glassäule h' die gasfreie Electrode mit dem Quadrantenpaare des Electrometers verbunden, mithin zeigte das Electrometer die Potentialdifferenz zwischen reinem und mit Wasserstoff bedeckten Platin an.

Auf ganz dieselbe Weise wie im vorigen Paragraphen der Verlauf der Zersetzung, wurde jetzt die zwischen den beiden Electroden vorhandene Potentialdifferenz von zwei zu zwei Minuten untersucht. Es ergab sich dabei folgendes Resultat.

Die Tabelle enthält unter V_I die Resultate für Querschnittselectroden, Oberfläche = 0,0065 qmm, $V_0 = -0,004$, unter V_{II} die Resultate für Wollaston'sche Electroden, Oberfläche = 0,05 qmm, $V_0 = 0,006$.

t	0'	2'	4'	6'	8'	10'	12'	14'	16'
V_I	-0,793	0,027	+0,034	0,038	0,040	0,041	0,044	0,045	0,044
V_{II}	-0,790	0,053	0,018	0,008	+0,019	0,039	0,046	0,050	0,051

In der Tabelle bedeuten V_0 die ursprünglich zwischen den Electroden herrschenden zufälligen Potentialdifferenzen (für $D = 1$), die übrigen Zahlen geben die Potentialdifferenzen zwischen $Pt | H + Pt$, wie sie unmittelbar nach dem Durchfließen des polarisirenden Stromes, ferner nach zwei, vier und mehreren Minuten vorhanden waren.

Den auffallenden Uebergang in das entgegengesetzte electromotorische Verhalten, der bei den Querschnittselectroden schon nach vier Minuten eintrat und dann ziemlich constant blieb, erkläre ich mir damit, dass nach dieser Zeit der bisher die Electrode bedeckende Wasserstoff vollständig in dieselbe eingedrungen (occludirt) ist, und sich nunmehr die Electrode electronegativer gegen reines Platin verhält. Ist der Wasserstoff noch nicht eingedrungen, oder wird die Electrode durch lange andauernden Stromschluss mit freiem Wasserstoff für immer bedeckt, wie dies bei den Versuchen

des Hrn. Beetz der Fall war, so verhält sich die Electrode der ungeladenen gegenüber electropositiv. Eine mit Wasserstoff in vollständig occludirtem Zustande versehene Electrode müsste, verbunden mit einer gasfreien, einen dem Polarisationsstrom des Voltameters entgegengesetzten Strom liefern.

Es war übrigens gar nicht nöthig, die Electroden für diese Untersuchung so klein zu wählen; ich überzeugte mich, dass auch Platten von 500 qmm Fläche eine Umkehrung in der Ladung erfuhren. Hier ist es sogar wegen der Grösse der Oberflächen vortheilhafter, wenn der polarisirende Strom so lange geschlossen bleibt, bis das Maximum der einseitigen Polarisation, das ich in guter Uebereinstimmung mit Hrn. Beetz¹⁾ zu 0,845 D. gefunden habe, gerade erreicht ist. Es erscheint auch vollkommen einleuchtend, dass eine Platinplatte, welche eine grössere Menge Wasserstoff occludirt enthält, sich gegen eine reine energischer verhalten wird, als eine Platinplatte, die weniger occludirten Wasserstoff besitzt.

Die beschriebene Anordnung des Versuches zum Nachweise des electronegativen Verhaltens von HPt²⁾ zu Pt ist nicht vollständig einwurfsfrei. Die allmählich eintretende Umladung könnte bei den electrometrischen Messungen auch einer Diffusion von Wasserstoff an die bisher gasfreie Electrode, bei galvanometrischen Beobachtungen überdies noch der Bildung eines aus der einseitigen Polarisation entwickelten secundären Polarisationsstromes zugeschrieben werden.

Zur Beseitigung dieser möglichen Einwände nahm ich daher den Versuch in etwas modificirter Anordnung vor.

Die Electroden (Taf. V Fig. 3) befinden sich, fünf an Zahl, in drei durch Glasheber untereinander communicirenden Gefässen. Die mit Wasserstoff zu bedeckende Electrode wird hier mit dem Electrometer verbunden und kann ihr

1) Beetz, l. c. p. 368.

2) Um den Unterschied zwischen Platin, welches mit freiem Wasserstoff bedeckt ist, und solchem, welches nur occludirten Wasserstoff enthält, in der Formel zu charakterisiren, habe ich die Bezeichnungen H + Pt und HPt gewählt.

electromotorisches Verhalten gegen drei gasfreie Electroden (1, 2, 3), die durch eine isolirt aufgestellte Umschaltdevorrichtung der Reihe nach zur Erde abzuleiten sind, untersucht werden.

Die so gewonnenen Resultate zeigten sich in qualitativer Uebereinstimmung mit den oben mitgetheilten, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht. In derselben ist unter t die Zeit, unter V die Potentialdifferenz, unter E die zur Erde abgeleitete Electrode verzeichnet. V_1 , V_2 , V_3 sind zufällige Potentialdifferenzen.

t	0'	1'	2'	3'	4'	5'	6'
V	+0,832	0,176	0,065	-0,032	0,043	0,047	0,044
E	1	1	1	1	2	2	2
t	7'	8'	9'	10'	11'	12'	
V	-0,068	0,070	0,067	0,070	0,042	0,058	
E	3	3	3	1	2	3	
$V_1 = -0,013$			$V_2 = +0,030$			$V_3 = 0$	

Die anfängliche Potentialdifferenz $\text{Pt}|\text{H} + \text{Pt} = -0,832$ D. geht bald in eine entgegengesetzte über. Die Grösse der Potentialdifferenz $\text{Pt}|\text{HPt}$ berechnet sich zu ungefähr $+0,07$ D, wenn man bei den letzten Versuchen die anfänglichen zufälligen Potentialdifferenzen mit in Rücksicht zieht.

Zwischen Platin und Wasserstoff würde also ein ähnliches Verhalten bestehen wie mutatis mutandis zwischen Zink und Quecksilber.

Die in der electrischen Spannungsreihe weit abstehenden Metalle Zink und Quecksilber geben in dem amalgamirten Zink eine nicht zwischen den Metallen befindliche, sondern oberhalb derselben stehende Legirung.

Der in der Chemie als der unter allen Körpern am energischsten electropositiv geltende Wasserstoff verändert, wie ich aus meinen Versuchen schliesse, das electronegative Platin zu einem noch electronegativeren Metalle.¹⁾

1) Die Veränderung, welche Platin durch Wasserstoff erfährt, scheint eine sehr dauernde zu sein. Ich habe einige mal Gelegenheit gehabt, mich zu überzeugen, dass eine electrolytisch mit Wasserstoff versehene Platinelectrode, zur Weissgluth gebracht und dann in Salpetersäure ausgekocht, sich noch immer electronegativ gegen eine reine Platinelectrode verhielt.

Wird das mit Wasserstoff beladene Platin aus der electrolysirten Flüssigkeit entfernt und in einer gasfreien mit reinem Platin verglichen, so zeigt sich ersteres gleich von Anfang an electronegativer gegen letzteres.

Eine solche Pt|HPt-Combination besass eine electromotorische Kraft von 0,2 D. und zeigte ein ähnliches Verhalten wie ein gewöhnliches inconstantes Element. Auch habe ich gefunden, dass Erschütterungen der Flüssigkeit oder der HPt-Electrode selbst den erreichten Maximalwerth der Potentialdifferenz nicht veränderten.

Aus diesen letzteren, erst nach meiner Publication in den Sitzungsberichten der Wiener Academie gemachten Beobachtungen schliesse ich, dass das besprochene Phänomen sich doch nicht aus den Helmholtz'schen Versuchen¹⁾ wird erklären lassen.

Bevor ich daran gehe, eine Ansicht über die Natur der Zersetzungserscheinungen durch Batterieentladungen auszusprechen, habe ich noch eine Frage aus dem Gebiete der galvanischen Polarisirung zu beantworten.

Kehrt eine Zelle, deren eine Electrode durch einen sehr kurzen dauernden galvanischen Strom mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff beladen wurde, ihre Ladung um?

Es gelang mir nicht, diese Frage bejahend zu beantworten. Die Potentialdifferenz war zwar auch hier zuerst in sehr rascher Abnahme begriffen, erreichte aber nach zwei Stunden einen mit der ursprünglichen Polarisirung gleich gerichteten Grenzwert, welcher selbst nach 24 Stunden noch nicht verändert war. Es blieb also offenbar an der einen Electrode noch so viel Sauerstoff erhalten, um die entgegengerichtete Tendenz des HPt zu überwiegen.

Ich behalte mir vor, die hier mitgetheilten Erscheinungen auch in anderer Richtung näher zu untersuchen.

Mit Bezug auf den zuletzt beschriebenen Versuch muss ich bemerken, dass der mit der O-Electrode verbundene Cu-Pol der Kette auf das Phänomen nicht einwirkte; es war gleichgültig, ob die Verbindung zwischen Cu und O während der Beobachtungen belassen wurde oder nicht.

¹⁾ Helmholtz, Wied. Ann. 11. p. 737. 1880.

Um endlich auf die durch Entladung von Leydener Flaschen hervorgerufene Wasserzersetzung zurückzukommen, so glaube ich, dieselbe als Product einer Polarisation und einer sich daran schliessenden Dissociation des Wassers durch Entwicklung von Knallgas an beiden Electroden auffassen zu können. Ob diese Dissociation in einer durch den Entladungsstrom bewirkten Erwärmung der Electroden ihren Grund hat, muss ich dahingestellt lassen, doch scheint mir eine solche Annahme nach dem eingangs erwähnten Versuche von Grove nicht ungerechtfertigt.

Fig. 4 Taf. V gibt ein Schema dieser Vorstellung. Die Electroden sind durch schraffierte Kreise dargestellt, jede davon ist von zwei concentrischen Kreisen, welche die Gassphären andeuten sollen, umgeben. Die eine Electrode enthält in ihrer unmittelbaren Umgebung Wasserstoff, die andere Sauerstoff, beide aber enthalten in einem weiteren Umkreise Knallgas.

Die Richtung des Zersetzungstromes wird sich also anfänglich gerade so verhalten, als wenn kein Knallgas vorhanden wäre.

Nun dringt der Wasserstoff der Polarisation in das Platin der einen Electrode ein und zieht ausserdem noch den Wasserstoff der Dissociation mit sich.

Die Electrode erhält somit occludirten Wasserstoff und bleibt nur von Sauerstoff bedeckt, die andere Electrode hingegen wird durch den umgebenden Sauerstoff vor dem Eindringen des dissociirten Wasserstoffes bewahrt; das Knallgas derselben wird somit allmählich in die Flüssigkeit diffundiren.

Fig. 5 Taf. V stellt diesen Endzustand dar. Das electrische Verhalten des Electrodenpaares wird wegen der Eigenschaft des HPT eine Umkehrung erfahren haben. Sind die Electroden von ausserordentlicher Kleinheit, so ist ein Entladungsschlag schon im Stande, eine Electrode vollständig mit Wasserstoff zu sättigen. Der durch weitere Entladungen ausgeschiedene Wasserstoff wird dann nicht mehr in die Electrode eindringen, sondern dieselbe nur dauernd umgeben

können. Damit ist aber die Möglichkeit einer Umkehrung ausgeschlossen.

Je grösser die Oberfläche der Electrode beschaffen ist, desto mehr Entladungen wird es bedürfen, bis der Sättigungszustand erreicht ist. In der That hat sich dies aus den Versuchen ergeben.

VIII. Ueber den Widerstand polarisirter Zellen; von Emil Cohn.

Nach Versuchen von F. Kohlrausch¹⁾ üben schnell alternirende Ströme auf eine Flüssigkeitszelle keine polarisirende Wirkung aus, sobald die Electroden eine hinlänglich grosse Oberfläche besitzen. Die Zelle verhält sich diesen Strömen gegenüber wie ein metallischer Leiter.

Kohlrausch selbst und nach ihm andere haben diesen Umstand benutzt, um die specifischen Widerstände einer grossen Zahl von Flüssigkeiten zu bestimmen, die nach den älteren Methoden wegen der auftretenden Polarisation nur auf Umwegen und mit geringer Genauigkeit zu ermitteln waren.

Dieselbe Methode gestattet aber auch, den Widerstand einer durch constante Ströme polarisirten Zelle zu finden, mit anderen Worten: die beiden Constanten der Zelle, Polarisation und Widerstand, zu trennen.

In den Zweigen a , b , c einer Wheatstone'schen Brücke (Fig. 1) befinde sich je ein Widerstand von x S.-E., in d die zu untersuchende Zelle und ein Widerstand von x S.-E., in e und f je eine Rolle des Dynamometers, in f ausserdem ein Sinusinductor. Gleicht man dann den Widerstand x so ab, dass die in f erzeugten Wechselströme keinen Ausschlag des

Fig. 1.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 188. p. 280 1869. u. Jubelbd. p. 290.

Fig. 1.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.