DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XI.

**I. Ueber Bewegungsströme am polarisirten Platina;
von H. Helmholtz.**

(Aus den Monatsber. d. k. Acad. d. Wiss. zu Berlin, vom 11. März 1880;
mit einigen erläuternden Zusätzen mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Meine unter dem 7. Februar 1879 der Academie mitgetheilten Betrachtungen über die capillar-electrischen Phänomene veranlassten mich zu untersuchen, inwieweit ähnliche Vorgänge bei den Bewegungen einer electrolytischen Flüssigkeit längs polarisirter Platinplatten statt fänden. Dass bei solchen Bewegungen starke Veränderungen der Stromstärke vorkommen, war seit alter Zeit bekannt. Ich habe der Academie schon am 26. Nov. v. J. über diese Versuche berichtet.

Dabei mischten sich aber verschiedene, bisher noch nicht eingehend untersuchte Einflüsse ein, die, wie mir scheint, hauptsächlich durch Eintritt und Ausscheiden occludirten Wasserstoffs in das Platina bedingt sind, zum Theil auch durch die Widerstandsänderungen, welche die Fortführung der Ionen in der Flüssigkeit hervorbringt. Diese Vorgänge erforderten noch eine besondere Untersuchung, ehe die ziemlich verwickelten Wirkungen der Flüssigkeitsströmung unter einheitliche Gesichtspunkte gebracht werden konnten. Im Folgenden gebe ich eine Zusammenfassung der von mir gefundenen Ergebnisse.

Methoden der Beobachtung.

Es handelte sich darum, die Wirkungen, welche die Polarisation jeder einzelnen Electrode hervorbringt, unabhängig von der gleichzeitigen Polarisation der andern Electrode zu untersuchen. Dabei mussten Verunreinigungen der electrolytischen Flüssigkeit auch mit den minimalsten Mengen solcher Metalle, die durch Wasserstoff reducirt oder durch Sauer-

stoff als Superoxyde niedergeschlagen werden können, vermieden werden.

Die folgenden Versuche sind angestellt an Electroden von Platindraht (0,5 mm dick, 60 mm lang, in Glas eingeschmolzen, wo sie die Flüssigkeitsoberfläche schnitten), welche in Wasser, das mit Schwefelsäure ein wenig säuerlich gemacht war, tauchten. Die einem solchen Drahte entgegengesetzte zweite Electrode bestand in einzelnen Versuchsreihen, wo der Platindraht hauptsächlich als Kathode gebraucht wurde, aus Zinkamalgam, welches unter diesen Umständen keine Polarisirung annimmt und bei den schwachen Strömen, die gebraucht wurden, nur sehr langsam Zink an die Flüssigkeit abgibt. In vielen anderen Versuchsreihen wurde dagegen statt einer einfachen zweiten Electrode ein Paar von Platinplatten gebraucht, zwischen denen dauernd durch zwei Daniells ein schwacher, Wasser zersetzender Strom unterhalten wurde. Diese beiden letzteren waren ohne Thonzelle und so eingerichtet, dass man durch tägliches Zugiessen von etwas mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser die Schicht entfernen konnte, in der die unten stehende schwere Kupfervitriollösung in das darüber stehende saure Wasser diffundirte. So war es möglich, die beiden Elemente viele Monate lang fortdauernd wirken zu lassen und in unverändertem Zustande zu erhalten. Die Batterie war ausser durch die beiden Platinplatten in der Flüssigkeit auch noch durch einen Widerstand von 2000 Quecksilbereinheiten (Siemens'sche Widerstandscalculen) geschlossen, und von einer beliebig veränderlichen Stelle dieser Nebenleitung eine metallische Leitung durch ein kleines, schnell bewegliches und schnell gedämpftes Thomson'sches Galvanometer zu der drahtförmigen Platinelectrode geführt. Da durch die fortdauernd, wenn auch unsichtbar vorgehende Wasserzersetzung jede Spur einer hinzukommenden anderen Polarisirung der grossen Platinplatten bald ausgeglichen wird, und die Drahtelectrode ausserdem wegen ihrer kleinen Oberfläche eine erhebliche Polarisirung annehmen kann, ehe diese auf der etwa 50 mal grössern Oberfläche der wasserzersetzenden Platten merklich wird: so verhielt sich in der That diese Combination so, als wäre das Paar der Platinplatten eine unpolarisirbare Electrode, welche frei von dem Nachtheile war, die Zusammen-

setzung der Flüssigkeit durch Auflösung oder Niederschlag zu verändern. Nur muss vermieden werden, in der Umgebung der Wasserstoffplatte Wasserströme zu erregen. Die vergleichbaren Versuche, welche mit dieser Combination ausgeführt wurden, gaben ganz die gleichen Resultate, wie die mit dem als Anode unpolarisirbaren Zinkamalgam. Mittelst der genannten Nebenschliessung konnte man jeden beliebigen Werth electromotorischer Kraft zwischen jenen beiden Platinplatten und dem Electroden drahte wirken lassen. Gewöhnlich wurde noch ein zweiter gleicher Electroden draht *B* angewendet und fortdauernd ähnlichen electromotorischen Kräften wie *A* ausgesetzt, theils um beide Electroden auch gegeneinander gesetzt durch das Galvanometer zu verbinden und die Ströme bei Erschütterung der einen oder andern im stromlosen Zustande zu beobachten, theils um die eine von ihnen etwas geänderten Bedingungen auszusetzen, während die andere in unverändertem Zustande blieb, und dadurch den Einfluss solcher Veränderungen unabhängig von sonstigen Störungen festzustellen. Das Schema der Leitungen war also das bestehende:

C ist ein grosses, rundes Glasgefäss mit dem sauren Wasser gefüllt, *H* und *O* sind die beiden Wasser zersetzenden Platinplatten, *A* und *B* die beiden Drähte, *D* die beiden Daniells, *oh* die Scala von 2000 Widerstandseinheiten, *Aa*, *Bb*, *fc* die zum Galvanometer *G* führenden Drähte. Je nach der gewählten Verbindung konnte gleichzeitig *A* und *B* über *c* und *f* mit der Batterie verbunden werden, wobei das Galvanometer entweder in *Aac* oder in *Bbc* lag, oder die Leitung war *AaGbB*, wobei die etwa bestehenden Differenzen des Zustands von *A* und *B* sich geltend machen. Zur Controle der Stromstärke des Wasser zersetzenden Stroms war noch ein Multiplikator *M* in den Zweig *OD* eingeschaltet. Der Widerstand der beiden Daniells mit den Verbindungsdrähten zur Scala *oh* betrug im Mittel 72 *S*. Der Strom durch die Flüssigkeit war

theils wegen der Polarisirung der Platten *H* und *O*, theils wegen des grossen Widerstands der Flüssigkeit so geschwächt, dass die Unterbrechung desselben die Stromstärke im Zweige *oh* kaum beeinflusste. Nimmt man den Mittelpunkt der Scala als Nullpunkt für die in den Zweigen *Af* und *Bf* wirkenden electromotorischen Kräfte $\mathcal{E}$ und charakterisirt diese durch die Angabe der Widerstandseinheiten *S*, die entweder nach der positiven Seite (Zinkpol) oder nach der negativen (Kupferpol) zwischen *f* und der Mitte liegen, so ist die Grösse von $\mathcal{E}$ auf Daniells zurückzuführen, wenn man mit 1036 dividirt. Die hier gebrauchten Daniells enthalten Kupfer in concentrirter Kupfervitriollösung und amalgamirtes Zink in schwach angesäuertem Wasser.

In den mit amalgamirtem Zink als zweiter Electrode construirten Ketten wurde die Platte *O* weggenommen und statt *H* das flüssige Zinkamalgam in einem Porcellanschälchen eingesetzt. Ein in das Amalgam eintauchender, von Glas umgebener Platindraht leitete hinaus nach *D* hin. Der dem früheren Nullpunkt sich ähnlich verhaltende Punkt der Scala lag dann aber um 450 *S* mehr nach der negativen Seite der Scala hin.

Die Phänomene der eintretenden und verschwindenden Wasserstoff-Occlusion.

Wenn man *f* mit *o* verbindet, also $\mathcal{E} = -1000$ macht, dann diese Verbindung 4 bis 8 Tage wirken lässt, um allen occludirten Wasserstoff aus den Drähten *A* und *B* durch Sauerstoffentwicklung an ihrer Oberfläche zu entfernen, und abwartet, bis der anfangs stärkere Strom durch die Drähte nicht weiter sinkt: so entspricht der Draht beim Uebergange zu Werthen von $\mathcal{E}$, die zwischen -900 und 0 liegen, ziemlich gut der von Sir W. Thomson ausgegangenen Auffassung, wonach bei einer zur Wasserzersetzung unzureichenden electromotorischen Kraft die Oberfläche einer Electrode sich wie ein Condensator von äusserst geringer Dicke des isolirenden Mediums verhält. Das heisst: bei jeder Verringerung der electromotorischen Kraft zwischen diesen Grenzen erfolgt eine kurz dauernde negative Schwankung der Stromstärke, bei jeder Ver-

stärkung eine ebenso kurz dauernde positive Schwankung, die schon nach 2 bis 3 Minuten fast vollständig wieder verschwunden ist. Allerdings bleibt ein sehr geringer negativer (anodischer) Strom dauernd bestehen, der wohl als ein von den im Wasser aufgelösten Gasen (unter denen auch Wasserstoff von der Platte *H* ist) herrührender Convectionsstrom zu deuten ist.

Der Vorgang ändert sich, wenn man die Grenze $\mathcal{E} = 0$ überschreitet und zu positiven Werthen übergeht. Es treten positive Ströme auf, die schon bei $\mathcal{E} = 200$ eine viel bedeutendere Intensität erlangen als alle bisher erwähnten Ströme und nicht mehr schnell verschwinden, sondern Stunden lang anhalten unter langsamer Abnahme ihrer Stärke. Während also vorher von $\mathcal{E} = -800$ bis $\mathcal{E} = +100$ die Grenzen -10 und $+10$ an der Scala des Galvanometers bei den $100\ S$ betragenden Verschiebungen in der Lage des Abzweigungspunktes *f* an der Scala *oh* rückwärts und vorwärts kaum für einige Minuten überschritten waren, tritt nun eine Ablenkung von $+120$ ein, die nach 4 Stunden erst auf $+30$ gesunken ist. Nach 24 Stunden ist aber auch dieser Strom wieder auf etwa $+10$ zurückgegangen und sinkt langsam noch weiter. Da anderthalb Daniells zur schwächsten dauernden Wasserzersetzung nöthig sind, so kann eine Ausscheidung freien Wasserstoffs an dem Platindraht bei den hier angewendeten electromotorischen Kräften noch nicht stattfinden, und ich schliesse deshalb, dass die starke Steigerung des Stromes von der Aufnahme und Occlusion des Wasserstoffs in das Platina herrührt. Wenn *H* von *O* sich scheidend in enge Verbindung mit dem stark negativen *Pt* tritt, wird für diese Scheidung keine so grosse Arbeit nöthig sein, als um unverbundenes *H* von *O* zu scheiden. In der That ist das Quantum Wasserstoff, welches hierbei dem Platina zugeführt wird, nicht unbeträchtlich. Ein Strom, der an dem von mir gebrauchten Galvanometer 100° Ablenkung gibt, liefert in der Stunde $16,4$ cmm Wasserstoff. Graham's Angaben über die Menge *H*, welche vom Platina aufgenommen werden können, sind wohl zu niedrig ausgefallen, da man, wie ich gefunden, Tage lang warten muss, ehe die Sättigung vollständig ist. Die von ihm angegebene Grösse der Occlusion

würde in der That ein Strom von 72^0 meines Galvanometers in einer Stunde liefern können.

Nachdem der erste starke Strom der beginnenden Wasserstoffbeladung des Platina nachgelassen hat, tritt eine eigenthümliche, von dem bisher beobachteten Verhalten galvanisch polarisirter Metalle abweichende Erscheinung ein, wenn man vorübergehend grössere electromotorische Kräfte einwirken lässt. Bei der Rückkehr auf die früher gebrauchte Kraft, $\mathfrak{E} = +200$, tritt nämlich nun nicht eine Schwächung des früheren Stromes, sondern nach einem schnell vorübergehenden negativen Ausschlage im Gegentheil eine sehr erhebliche Steigerung bis zu 70 oder 90 Scalentheilen ein, die aber schneller verschwindet, als der frühere Strom von 120^0 . Neue Verstärkung lässt sich als Nachwirkung neuer vorübergehender Einführung grösserer electromotorischer Kräfte erzielen, doch werden die Nachwirkungen immer kleiner und weniger dauernd, je öfter man den Versuch wiederholt. Es genügt schon eine Steigerung des Werthes $\mathfrak{E}$ um 200 unserer Widerstandsscala auf 2 Minuten, um die Erscheinung sichtbar zu machen; stärkere und längere Steigerungen machen sie stärker. Sie zeigt sich in ähnlicher Weise, nur weniger ausgesprochen, wenn man, ohne sich zu lange bei $\mathfrak{E} = +200$ aufzuhalten, zu stärkeren Kräften bis $\mathfrak{E} = 500$ übergeht, wo die dauernde Wasserzerersetzung beginnt; in schwachem Maasse und zögernd tritt sie auch noch bis $\mathfrak{E} = 800$ ein, nachdem man auf kurze Zeit $\mathfrak{E} = 900$ oder $\mathfrak{E} = 1000$ geschlossen hatte. Sie fällt aber fort, wenn man starke kathodische Kräfte so lange hat wirken lassen, bis der Strom sich nicht weiter verändert, was erst eintreten kann, wenn das Platina mit Wasserstoff gesättigt ist. Ich habe in einem Falle die Kraft $\mathfrak{E} = 1000$ vierzehn Tage dauernd auf den Draht wirken lassen, um dieses Ziel möglichst vollständig zu erreichen. Der Strom fiel allmählich auf weniger als die Hälfte der Stärke, die er in den ersten Stunden hatte. Als ich dann in kleinen Stufen von je 100 S in den electromotorischen Kräften abwärts oder dazwischen gelegentlich auch wieder aufwärts ging, traten bei jedem Schritt abwärts vorübergehende negative, bei jedem Schritt aufwärts vorübergehende positive Ausschläge von mässiger Stärke und

etwa 2 Minuten Dauer auf, nach denen der Strom bald in eine für jeden Werth von $\mathcal{E}$ constante Intensität überging. Nur als ich die Grenze der Wasserzersetzung abwärts schreitend erreichte, bei $\mathcal{E} = 500$, trat ein starker negativer Ausschlag bis über -100° auf, der 5 Minuten negativ blieb und erst nach etwa 10 Minuten die Gleichgewichtslage von $+25$ erreichte, auf der er blieb. Von da ab abwärts bis $\mathcal{E} = -100$ stellte sich der Magnet dauernd ganz in die Nähe des Nullpunktes, schwachen Convectionsströmen durch aufgelösten Sauerstoff entsprechend.

Beim weitem Rückschreiten zu negativen electromotorischen Kräften treten nun ziemlich anhaltende Ströme auf, welche viel höhere Intensität haben, als die im Anfang erwähnten, die bei denselben Kräften entstehen, wenn das Platin lange mit Sauerstoff beladen gewesen ist. Die Ursache dieser Ströme ist zweifellos in dem Umstande zu suchen, dass occludirtes H allmählich zur Oberfläche des Platin dringt und sich mit dem von der electromotorischen Kraft herangedrängten O des Electrolyten vereinigt. Damit scheint mir auch die charakteristische Weise zusammenzuhängen, wie unter diesen Umständen sich der Strom bei Einschaltung eines grossen Widerstands verhält. Wenn nämlich die Menge der möglichen electrolytischen Zersetzung wesentlich abhängt von einem langsam vor sich gehenden Diffusionsprocess; dessen Schnelligkeit von der Stromstärke unabhängig ist, so wird auch die Stromstärke, ganz unabhängig von dem eingeschalteten Widerstande, nur so weit steigen können, als die Menge der electrolytisch fortzuschaffenden Producte erlaubt. Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Stromstärke verschwindend klein ist, verglichen mit der, welche die Kraft $\mathcal{E}$ im gleichem Widerstande ohne Polarisirung erregen würde.

In der That zeigte sich bei den zuletzt beschriebenen Strömen (z. B. $\mathcal{E} = -500$, $J = -10$), dass bei plötzlicher Einschaltung eines Widerstands von 10 000 S in AGf der Magnet nur einen momentanen Ruck nach abwärts macht und dann wieder auf derselben Stelle steht, wie vorher; als wenn der Widerstand der Stromleitung unendlich gross gegen den eingeschalteten Widerstand wäre. Der kurze Ruck zeigt nur die Aenderung der condensatorischen Ladung der Oberfläche

an, da die der Stromstärke entsprechende Potentialdifferenz in dem Zweige *Af* durch die Erhöhung seines Widerstands bei gleichbleibender Stromstärke wachsen muss.

Es ist bekannt, dass Widerstandsbestimmungen an Ketten, welche polarisirte Platten enthalten, gewöhnlich daran scheitern, dass auch die kürzeste Verstärkung oder Schwächung des Stroms den Zustand der Platten verändert, sodass man bei Rückkehr zu den früheren Bedingungen nicht mehr dieselbe Stromstärke wie vorher findet.

Dagegen kann man ziemlich gute Widerstandsbestimmungen an dem mit O beladenen Draht, wie an einem constanten Batterieelement machen, wenn man Wasser zersetzende Stromkräfte ($\mathcal{E} = -1000$) braucht und abwartet, bis alle Wasserstoffreste im Drahte verschwunden sind. Ich erhielt für den Widerstand des durch *Aa Gcf* gehenden Stromes dann Zahlen, die bis zu 1400 *S* sanken.

Andererseits wird auch bei möglichst vollständiger Wasserstoffbeladung und Wasser zersetzenden Stromkräften der Zustand des Drahtes constant genug, dass man Zeit hat, mit dem sehr beweglichen Thomson'schen Galvanometer die Ablesung bei Einschaltung eines Widerstandes zu machen, ohne nachher bei Ausschaltung desselben den frühern Zustand verändert zu finden. Dabei ergaben sich aber für denselben mit H beladenen Platindraht Widerstände, die bis zu 10000 *S* stiegen. Dieser Unterschied wird darauf zurückzuführen sein, dass bei anodischen Strömen sich Säure um den Draht sammelt und das Leitungsvermögen der Flüssigkeit verbessert, bei kathodischen Strömen dagegen die Flüssigkeit um den Draht säurefrei und schlecht leitend werden muss. Da der Hauptwiderstand der Flüssigkeit in der nächsten Nachbarschaft des dünnen Drahtes liegt, so muss die Beschaffenheit dieser Flüssigkeitsschichten einen sehr erheblichen Einfluss auf den gesammten Widerstand haben.

Einfluss der Strömung des Wassers längs polarisirter Platinflächen.

Die hierher gehörigen Versuche sind meist an den dünnen Platindrähten angestellt worden, die oben als Electroden be-

schrieben wurden, indem ich sie durch leichtes Klopfen mit einem Glasröhrchen erschütterte. Die Erfolge sind regelmässiger, als man vielleicht nach der dabei nicht zu vermeidenden Unregelmässigkeit der mechanischen Bewegung erwarten sollte. Die electricische Wirkung nähert sich nämlich schnell einer Grenze, über die sie durch stärkere Bewegung nicht mehr hinausgetrieben wird. Um länger dauernde Wirkungen zu erzielen, habe ich die Electroden auch in einzelnen Versuchsserien an einem electromagnetisch bewegten Neef'schen Hammer befestigt, dessen Bewegungen sie mitmachten. In andern Versuchen habe ich die Flüssigkeit aus engen Röhren in das weitere Gefäss strömen lassen und die Electrode in die Mündung des Rohres eingelegt. Die Ergebnisse wurden dadurch nicht wesentlich geändert.

Wir haben zu unterscheiden den primären Strom, welcher vorhanden ist, ehe die Electroden erschüttert werden, und den Erschütterungsstrom, welcher hinzukommt, wenn die Electroden in Bewegung gesetzt werden.

Die Richtung dieser Ströme bezeichne ich immer in Beziehung auf den erschütterten Draht. Je nachdem dieser Kathode oder Anode des Erschütterungsstroms ist, nenne ich letztern kathodisch oder anodisch.

Die von mir über die Erschütterungsströme gewonnenen Ergebnisse lassen sich nunmehr in folgende Regeln zusammenfassen:

1) Beim Bestehen eines starken kathodischen primären Stromes sind die Erschütterungsströme immer von derselben Richtung und verstärken den schon bestehenden Strom.

2) Bei bestehenden anodischen oder schwach kathodischen Strömen sind die Erschütterungsströme anodisch mit einer sub 4) erwähnten Ausnahme.

3) Wasserstoffbeladung der oberflächlichen Schichten des Platina begünstigt in der Regel das Auftreten anodischer Erschütterungsströme. Diese sind am stärksten, wenn man stark mit Wasserstoff beladenes Platina unter Einwirkung anodischer electromotorischer Kräfte bringt. Die Grenze zwischen Stromstärken, welche anodische und kathodische Erschütterungsströme geben, liegt für wasserstoffarmes

Platina bei schwächeren kathodischen Strömen, als für wasserstoffreiches.

4) Wenn man den primären Strom aufhören macht, was am zweckmässigsten dadurch erreicht wird, dass man zwei gleiche und gleichartig behandelte Electroden durch den Multiplikator verbindet, so erhält man der Regel nach anodische Erschütterungsströme, die um so stärker ausfallen, je stärker die Electroden mit Wasserstoff beladen sind. Wasserstoffarme Electroden geben nur bei starker Sauerstoffpolarisation deutliche anodische Erschütterungsströme, wasserstoffreiche dagegen sehr starke, selbst wenn sie unmittelbar vorher, während der Strom noch dauerte, starke kathodische gaben. Doch beobachtet man bei den stärksten Graden der Wasserstoffbeladung auch das Gegentheil: dass nämlich zuerst unmittelbar nach dem Aufhören des primären Stromes die ersten Erschütterungen noch kathodische Ströme geben, denen dann bei folgenden Erschütterungen anodische folgen; und dass endlich nach sehr lange fortgesetzter starker Wasserstoffbeladung dauernd nur kathodische Erschütterungsströme zu Stande kommen. Die erst erwähnten vorübergehenden kathodischen Ströme werden als herrührend von starker Wasserstoffbeladung der oberflächlichen Schichten des Platina aufgefasst werden können, welche, wenn die tieferen Lagen noch nicht mit Wasserstoff gesättigt sind, schnell abnimmt durch Wanderung des Wasserstoffs in grössere Tiefe.

Ein durch Erschütterung hervorgerufener Strom giebt selbst nach längerer Dauer keinen Rückschlag in die entgegengesetzte Ablenkung, wie es die durch die Aenderung des Widerstandes oder der electromotorischen Kraft bei polarisirten Platten hervorgerufenen Aenderungen der Stromintensität in der Regel thun. Für die Erklärung der Ursachen dieser Ströme ergibt sich daraus die wichtige Folgerung, dass sie nicht zu Stande kommen durch beschleunigtes Eintreten irgend einer der Veränderungen, die der polarisirende Strom auch in der Ruhe hervorgebracht hätte. Nur eine Ausnahme von der genannten Regel habe ich gefunden. Nämlich an der oben besprochenen Grenze zwischen anodischen und kathodischen Erschütterungsströmen bei mässigen kathodischen Stromstärken sieht man,

dass während des Schüttelns selbst eine kleine anodische Abweichung, nachher eine kleine kathodische eintritt.

Die mässig stark mit Wasserstoff beladenen Platten zeigen also ein verschiedenes Verhalten, je nachdem ein primärer Strom in sie eintritt oder nicht. Dieser Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass ein starker kathodischer Strom die Säure aus der Nähe der Electrode wegführt und schlecht leitende Schichten bildet. Werden diese weggespült, so muss erhöhte Stromintensität eintreten. Diese bildet den kathodischen Erschütterungsstrom.

Bei den anodischen Strömen finden wir nichts Entsprechendes; in der That wird die Vertauschung eines kleinen Theils des Widerstandes (nämlich der stärker sauren Flüssigkeit um die Electrode) mit einem etwas grössern Widerstande nicht so viel wirken, als der entgegengesetzte Fall.

Sehen wir von dieser Complication ab, so finden wir, dass wenn die Erschütterung den Widerstand nicht verändert, wasserstoffreichste Drähte kathodische Erschütterungsströme geben, mässig mit Wasserstoff beladene stark anodische, wasserstoffarme schwach anodische.

Bei einer gewissen Stärke der kathodischen Ströme kämpft gleichsam derjenige Einfluss, welcher in der Ruhe anodischen Strom erregt, gegen die Verminderung des Widerstandes, welche kathodischen Strom giebt. Die letztere Aenderung wird langsamer ausgeglichen, die erstere schneller, was sich durch den Verlauf dieser Ströme in der beschriebenen Weise zu erkennen giebt.

Theoretische Betrachtungen.

Um die hier beschriebene verwickelte Reihe von Erscheinungen unter zusammenfassende Gesichtspunkte zu ordnen, erlaube ich mir eine Hypothese über die Vorgänge bei der Electrolyse vorzutragen, die sich an meine früher schon aufgestellte Hypothese¹⁾ über die Natur der galvanischen Kraft anschliesst. Ich habe dieselbe seit 1871 in meinen Vorlesungen über Physik wenigsten nach ihren wesentlichen Grundzügen

1) Helmholtz, Die Erhaltung der Kraft. p. 43 ff. Berlin 1847.

vorgetragen, bisher aber keine Veranlassung gehabt in meinen wissenschaftlichen Abhandlungen weiter darauf einzugehen, da ich es für ein wesentliches Erforderniss der wissenschaftlichen Methodik halte, dass man die theoretischen Voraussetzungen nicht weiter specialisirt, als es der vorliegende Gegenstand fordert. In meinen bisherigen Arbeiten über galvanische Polarisation genügte aber das Gesetz von der Constanz der Energie. Dieses Verfahren hat Missverständnisse hervorgerufen, und theils deshalb, theils des vorliegenden Gegenstandes wegen, der eine weitere Specialisirung der theoretischen Hypothesen verlangt, gehe ich auf diese letztere ein.

Ich gehe aus von der l. c. gemachten Voraussetzung über die Ursache der Elektricitätsvertheilung in metallischen Leitern, wonach jeder Substanz, welche metallisch leiten kann, ein verschiedener Grad von Anziehung gegen die beiden Electricitäten zukommt. Ich halte dabei die Voraussetzung fest, dass wo $+E$ austritt, ein gleich grosses Quantum $-E$ eintritt, und umgekehrt. Dann ist nur nöthig von der auf $+E$ wirkenden Kraft zu sprechen. Ist die Arbeit, welche durch diese Anziehungskräfte geleistet wird, beim Uebergange der electrostatischen Einheit positiver Electricität aus irgend einem als Norm dienenden Metall vom Potential Null in das Innere des Metalls M gleich G_m zu setzen und die Potentialfunction im letzteren gleich φ_m , so ist zwischen zwei Metallen, die wir durch die Indices z und c unterscheiden wollten, electricisches Gleichgewicht, wenn

$$\varphi_z - G_z = \varphi_c - G_c.$$

Die Constanten G bestimmen also die Ordnung und Entfernung der Metalle in der Volta'schen Spannungsreihe. Sie wachsen, wenn man von den edlen zu den leicht oxydirbaren Metallen fortgeht, und da wir für dieselben einen Namen brauchen, schlage ich vor, sie als die Galvanischen Werthe der Metalle zu bezeichnen. Den Nullpunkt ihrer Scala können wir beliebig wählen. Wir wollen vorläufig diesen dem Metall im Electrometer beilegen, welches die Electricität der zu untersuchenden Körper aufzunehmen hat und anziehend oder abstossend auf die Theile von unveränderlicher Ladung wirkt (Metall der Quadranten im Quadrantenelectrometer). Dann sind

die Grössen $\varphi_z - G_z$ und $\varphi_c - G_c$ gleichzeitig die Potentialwerthe, welche die beiden Metalle durch metallische Leitung den betreffenden Theilen des Electrometers mittheilen.

Um Faraday's electrolytisches Gesetz zu erklären, nehme ich an, dass in jeder electrolytisch zerlegbaren Verbindung jeder Valenzwerth des Kation mit einem Aequivalent positiver Electricität, und jeder Valenzwerth des Anion mit einem Aequivalent negativer Electricität verbunden sei. Jede Bewegung von Electricität in der Flüssigkeit geschieht nur in der Weise, dass die Electricitäten haftend an ihren Jonen sich fortbewegen. Da die schwächsten vertheilenden electrischen Anziehungskräfte ebenso vollständiges Gleichgewicht der Electricität im Innern von electrolytischen Flüssigkeiten erzeugen, wie in metallischen Leitern: so ist anzunehmen, dass der freien Bewegung der positiv und negativ geladenen Jonen keine anderen (chemischen) Kräfte entgegenstehen, als allein ihre electrischen Anziehungs- und Abstossungskräfte. Mit $+E$ beladene H-Atome, die sich an einer Seite der Flüssigkeit gesammelt haben, der ein negativ geladener electrischer Leiter genähert ist, sind also nicht als „freier Wasserstoff“ aufzufassen, sondern noch als chemisch gebundener. In der That werden sie, so wie der negative Leiter entfernt wird, sich ohne in Betracht kommende Arbeitsleistung wieder mit den Sauerstoffatomen, die die Träger der entsprechenden Aequivalente negativer Electricität sind, vereinigen.

Damit eine Anzahl positiver Jonen electrisch neutral und chemisch unverbunden ausscheide, muss die Hälfte davon ihre Aequivalente $+E$ abgeben und dafür die entsprechenden $-E$ aufnehmen. Dieser Vorgang ist mit grossem Arbeitsaufwand verbunden und constituirt die definitive Trennung der vorher bestandenen chemischen Verbindung.

In der That ist bekanntlich der durch die Verbindungswärme gemessene Betrag dieser Arbeit wenigstens bei stark verdünnten Lösungen, in denen keine Nebenprocesse in Betracht kommen, für jedes basische Atom charakteristisch und unabhängig von der Art der gleichzeitig in der Flüssigkeit vorhandenen sauren Molekeln. Das Gleiche gilt für die letztern unabhängig von den ersteren. Säurehydrate sind dabei als

Wasserstoffsalze zu behandeln. In reinem Wasser und in Lösungen von Alkalihydraten scheint $(+H)(-O-)$ das Anion zu sein, welches neutralisirt, etwa in der Form $(+H)(-O-)(+O-)(+H)$, als Wasserstoffsuperoxyd ausscheidet oder basische Superoxyde bildet.

Ist die electrolytische Flüssigkeit in Berührung mit zwei Electroden von ungleichem electrischem Potential, so tritt zunächst Ansammlung von Atomen des positiven Jon an der negativen Platte, des negativen an der positiven ein, bis im Innern der Flüssigkeit die Potentialfunction einen constanten Werth erreicht hat. Wenn sich positiv beladene Atome längs der äussern Seite der Electrodenfläche sammeln, werden an deren innere Seite die entsprechenden Quanta negativer Electricität herangezogen, und es wird sich eine electrische Doppelschicht ausbilden müssen, deren Moment so lange zunimmt, bis die an den beiden Electroden gebildeten Doppelschichten ausreichen, den zwischen ihnen durch die electromotorische Kraft der Kette gesetzten Sprung des Potentialwerthes hervorzubringen. Ich habe schon in meiner Mittheilung vom 27. Februar 1879¹⁾ im Anschluss an die von Sir W. Thomson dafür gegebenen Beweise hervorgehoben, dass hierbei Molecularkräfte von sehr kleinem, aber endlichem Wirkungsbereich eingreifen müssen, weil sonst die Entfernung der beiden Schichten voneinander unendlich klein und die der Ansammlung entsprechende Arbeit der electrischen Fernkräfte unendlich gross werden würde. Im vorliegenden Falle ist mindestens die eine Schicht an ponderable Atome gekettet, und die Doppelschicht wird deshalb endliches Moment behalten und einen Condensator von ausserordentlich grosser Capacität darstellen. So lange keinerlei chemische Processe die Menge der angesammelten Electricitäten verändern, ist in einem solchen Falle das Potential der Flüssigkeit zwischen den beiden Electroden dadurch bestimmt, dass die gleichen Mengen von $+E$ und $-E$, gebunden an ihre Jonen, sich an den beiden Electroden angesammelt haben und dadurch die relative Dicke der beiden entsprechenden Hälften der Doppelschichten bestimmt ist.

1) H. Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 338. 1879.

Bezeichnen wir mit E die Menge der angesammelten Electricität, mit F_1 und F_2 die Oberflächen der beiden Electroden, mit C_1 und C_2 die Capacitäten der Flächeneinheiten (welche möglicher Weise Functionen der Dicke der Schicht sind), mit φ_1 , φ_2 und φ_0 die Potentialwerthe der beiden Metallplatten und der Flüssigkeit, so wird Gleichgewicht sein, wenn:

$$(1) \quad E = F_1 \cdot C_1 \cdot (\varphi_1 - \varphi_0), \quad E = F_2 \cdot C_2 \cdot (\varphi_0 - \varphi_2)$$

$$(1^a) \quad \varphi_1 - G_1 - \varphi_2 + G_2 = A$$

wo mit A die electromotorische Kraft der Kette bezeichnet ist. Daraus ergibt sich:

$$(1b) \quad \begin{cases} E \left\{ \frac{1}{F_1 C_1} + \frac{1}{F_2 C_2} \right\} = A + G_1 - G_2 \\ \varphi_1 - \varphi_0 = (A + G_1 - G_2) \frac{F_2 C_2}{F_2 C_2 + F_1 C_1} \\ \varphi_0 - \varphi_2 = (A + G_1 - G_2) \frac{F_1 C_1}{F_1 C_1 + F_2 C_2} \end{cases}$$

Durch diese Bedingungen ist der Gleichgewichtszustand vollständig bestimmt. Um denselben herzustellen, müssen die Quanta $+E$ der Kathode und $-E$ der Anode zufließen. Da die electricischen Doppelschichten einander sehr nahe und infolge dessen die Capacitäten C sehr gross sind, so erscheint diese Electricitätsbewegung als ein nicht ganz unbedeutender, aber schnell vergänglicher Strom. Die beschriebene Ladung der Platten können wir als die condensatorische bezeichnen. Können die beiden Platten mit Beseitigung der zwischen ihnen herrschenden electromotorischen Kraft leitend verbunden werden, so tritt ein ebenso grosser Rückstrom ein. Uebrigens sind sie stromlos, wenn ihre Ladungen ausgebildet sind und an ihnen keine Processe stattfinden, welche einen Theil der Electricität der Grenzschichten beseitigen können. Zu solchen Processen gehören:

1) Electrolytische Abscheidung der Jonen aus der Flüssigkeit, wobei jene electricisch neutral werden, indem die Hälfte derselben ihr Aequivalent E abgibt und dafür das entgegengesetzte aufnimmt. Dabei kommt theils electricische, theils moleculare Arbeit in Betracht. Die erstere besteht an der Kathode darin, dass eine Menge $-E$ aus dem Potential der Kathode in das der Flüssigkeit übertragen wird, die moleculare haupt-

sächlich darin, dass die an das Kation gebundenen Aequivalente $+E$ losgelöst und dafür Aequivalente $-E$ eingeführt werden, woneben ausserdem die schwächeren durch die Auflösung und die Aenderung des Aggregatzustandes gesetzten Arbeitsleistungen in Betracht kommen. Bezeichnen wir diese gesammte moleculare Arbeit für die Einheit $+E$ mit K_1 , so ist die zu leistende Arbeit für die Einheit an die Kathode übergehender $+E$

$$\varphi_1 - G_1 + K_1 - \varphi_{0,1}.$$

Mit $\varphi_{0,1}$ ist der Werth des Potentials in der Flüssigkeit bezeichnet dicht an der Aussenseite der electrischen Doppelschicht.

So lange diese Grösse positiv ist, wird der Uebergang nicht erfolgen, wohl aber, wenn sie negativ zu werden anfängt.

Der grösste Werth der Potentialdifferenz, der an einer Kathodenfläche eintreten kann, ist also:

$$(2) \quad \varphi_1 - \varphi_{0,1} = G_1 - K_1.$$

Sobald diese Grenze überschritten wird, fängt die electrolytische Action an.

Aehnliche Betrachtungen gelten für die Anode.

Die Art des Vorgangs, dessen Arbeit durch die Grösse K gemessen wird, kann übrigens verschieden sein, je nachdem das betreffende Kation sich einfach ausscheidet, entweder wie ein galvanoplastisch niedergeschlagenes Metall, oder in der Flüssigkeit gelöst bleibt, aber nicht mehr als positiver Bestandtheil eines Salzes, sondern als electrisch neutrale freie Verbindung. So namentlich der Wasserstoff aus den gewässerten Säuren, der bei langsamer Entwicklung sich in der Flüssigkeit löst und durch Diffusion verbreitet, bei beginnender Uebersättigung der Flüssigkeit dagegen sich als Gas entwickelt. In anderen Fällen ist es nicht das Kation direct, welches neutralisirt und ausgeschieden wird, sondern dieses kann auch ein anderes, seine $+E$ leichter abgebendes Atom aus einer dort bestehenden Verbindung drängen, z. B. Kalium den Wasserstoff des Wassers.

Von den hierbei stattfindenden Umsetzungen kommen jedenfalls diejenigen, welche die den Strom kommende Kraft der Zelle vergrössern oder die treibende verkleinern, wie die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds als nothwendige Glieder

des electrolytischen Processes in Betracht. Unter den die Wärmeentwicklung vermehrenden Umsetzungen dagegen könnten auch eigentlich secundäre Zersetzungen vorkommen, die ohne Zuthun der electricischen Kräfte und ohne Rückwirkung auf diese ablaufen, wie z. B. Zerfall des ausgeschiedenen Wasserstoffsuperoxyds in Sauerstoff und Wasser, oder des Stickstoffperoxyds N_2O_4 aus der Salpetersäure in salpetrige und Salpetersäure, und der erstern wieder in Salpetersäure und Stickoxyd. Welche unter diesen neugebildeten Verbindungen noch einen erleichternden Einfluss auf die Electrolyse haben, wird durch Specialuntersuchungen über die einzelnen Fälle zu entscheiden sein.

In denjenigen Fällen, wo schon vor der Schliessung des Stromes die für beide Stromrichtungen in Betracht kommenden Ionen in reichlicher Menge und in gut leitendem Zustande vorhanden sind, wird die Gleichung:

$$\varphi - G - \varphi_{0,1} = -K$$

schon vor der Schliessung des Kreises erfüllt sein, und der Eintritt des Stroms hieran nichts ändern; es wird also nach dessen Schliessung keine neue condensatorische Ladung erst gebildet zu werden brauchen. Dies ist der Fall bei den sogenannten constanten Ketten, also wenn ein Metall mit einer dasselbe Metall enthaltenden Lösung in Berührung ist, aus der es als Kation ausscheidet oder in die es als Anion eintritt. Auch, wenn Platin oder Kohle in salpetriger Salpetersäure stehen. Wenn eins von beiden in reiner Salpetersäure steht, wird es wenigstens nicht negativer bei ungeschlossener Kette sein können, als bei geschlossener. Wohl aber würde es möglicher Weise positiver sein d. h. eine Sauerstoffpolarisation haben können. Ebenso wird Kupfer in verdünnter Schwefelsäure vor der Stromschliessung negativ geladen worden sein und Wasserstoffpolarisation haben können, aber positivere Ladung als dem Gleichgewichtszustande entspricht, würde sich nicht halten. Hier ist das Kation Wasserstoff, als Anion aber tritt Kupfer ein. Beide sind verschieden, und es kann deshalb die Differenz des electricischen Potentials und der condensatorischen Ladung eintreten, die dem Unterschiede dieser beiden Ionen entspricht. Somit wird Kupfer in verdünnter Schwefelsäure

als Kathode auch zuerst einen condensatorischen Ladungsstrom zeigen, dessen Stärke schnell schwindet, während derselbe wegfällt, wenn es in einer Lösung von Kupfervitriol steht.

Von dem Zeitpunkt ab, wo an einer der Electroden die Dicke der electrischen Schicht so weit gewachsen ist, dass das dortige Jon sich neutralelectrisch auszuschcheiden beginnt, wird an dieser das Moment der electrischen Doppelschicht und daher auch die Potentialdifferenz nicht mehr wachsen können, sondern nur noch an der andern Electrode, bis auch an dieser die Grenze der Zersetzung erreicht ist. Damit dies geschehe, wird nach Gleichungen 2 und 1a:

$$\varphi_1 - G_1 - \varphi_2 + G_2 = A > K_2 - K_1$$

werden müssen.

Dieselben Betrachtungen bestimmen dann auch unmittelbar das Gesetz der Stromstärke in den sogenannten constanten Ketten. Zu den letzteren gehören alle solche, in denen sich schon vor der Schliessung des Stromes das während der Electrolyse bestehende electrische Gleichgewicht zwischen Metallplatte und Flüssigkeit hat herstellen können.

Dann wird, wenn J die Intensität des Stromes, W den Widerstand in der metallischen, w den in der flüssigen Leitung bezeichnet, nach Ohm's Gesetz sein:

$$\begin{aligned} \varphi_1 - \varphi_2 - G_1 + G_2 - A &= -JW \\ \varphi_{0,1} - \varphi_{0,2} &= +Jw \end{aligned}$$

Da nach Gleichung 2:

$$\begin{aligned} \varphi_1 - \varphi_{0,1} - G_1 &= -K_1, \\ \varphi_2 - \varphi_{0,2} - G_2 &= -K_2, \end{aligned}$$

ergibt sich:

$$K_2 - K_1 - A = -J(W + w),$$

d. h. die sonst etwa noch vorhandene electromotorische Kraft A wird um $K_2 - K_1$ verringert. Wenn $A = 0$, ist $K_1 - K_2$ die electromotorische Kraft im Kreise. Diese hängt also nur von der molecularen Arbeit der electrolytischen Zersetzung, die durch die Constanten K gemessen wird, nicht von den galvanischen Werthen G der Electroden ab.

Auf die Erörterung der etwa in der Flüssigkeit vorhandenen electromotorischen Kräfte will ich hier nicht näher ein-

gehen, sondern verweise auf meine frühere Abhandlung vom 26. Nov. 1877.¹⁾

Ist neutraler Sauerstoff in der Flüssigkeit aufgelöst, so wird die Kathode ihre negative Electricität mit den Aequivalenten ($+E$) dieses Elements austauschen können, während der negativ gemachte O sich mit dem herangeführten $+H$ verbindet. Da O jedenfalls geringere Anziehungskraft zum $+E$ hat als H, so wird dadurch die Potentialdifferenz an der Kathode erheblich herabgesetzt, und es wird eine viel schwächere electromotorische Kraft genügen, in diesem Falle einen dauernenden, aber in seiner Intensität durchaus von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs abhängigen Strom zu unterhalten. In der That geschieht dann an der Kathode die Vereinigung von freiem $\pm O$ mit $+H_2$, während an der Anode $\pm O$ aus der Verbindung H_2SO_4 ausscheidet. Dies ergibt die von mir als Convectionsströme bezeichneten Ströme, über welche ich der Academie am 31. Juli 1873²⁾ berichtet habe.

In dieselbe Kategorie gehören eine Menge anderer Fälle, in denen ein das Freiwerden einer der Electricitäten erleichternder Bestandtheil in sehr geringer Menge in der Lösung vorkommt und erst allmählich durch Diffusion herangeschafft wird.

2) Ein zweiter Process, der eine positiv electricische Grenzschicht beseitigt, ist die Occlusion des Wasserstoffs in das Metall der Kathode. Am reichlichsten und schnellsten geschieht dies nach Graham's Entdeckung am Palladium, deutlich nachweisbar aber auch am Platin. Dass der Wasserstoff auch in dieses Metall tief eindringe, ist von Hrn. E. Root³⁾ nachgewiesen worden.

Die von mir oben beschriebenen Versuche lehren, dass Wasserstoff bei Kräften, welche noch nicht zur Wasserzersetzung ausreichen, zur Occlusion kommen kann. Es war dazu eine Potentialdifferenz von etwa ein Daniell gegen die Sauerstoff entwickelnde Anode nöthig.

1) Helmholtz, Wied. Ann. **3**. p. 201. 1878.

2) Helmholtz, Pogg. Ann. **150**. p. 483. 1873.

3) E. Root, Berl. Monatsber. 16. März 1876; Pogg. Ann. **159**. p. 416. 1876; vgl. auch Crova Mondes **5**. p. 210.

Nehmen wir an, dass (+ H) eintreten kann in das Pt, welches um jedes occludirte Wasserstoffatom $-E$ ansammelt, so würde bei der Electrolyse Pt in die Verbindung mit dem H_2 einrücken, aus welcher das SO_4 verdrängt wird, und dadurch die chemische Arbeit der Electrolyse vermindert werden. Die Verbindung, in welche hierbei das Platin mit dem Wasserstoff tritt, würde nicht nothwendig als eine chemische nach festen Massenverhältnissen geschlossene zu betrachten sein. Die S. 741 ff. beschriebenen Versuche zeigen aber, dass erst nach Ueberschreitung einer gewissen Grösse der electromotorischen Kraft Wasserstoff in das Platin einzutreten beginnt, dann aber auch gleich in relativ grosser Menge in lang dauerndem und anfangs auch starkem Strom. Hat man diese Beladung, wie sie unter Wirkung der oben mit $\mathfrak{E} = 200$ bezeichneten electromotorischen Kraft eintritt, abgewartet, so tritt bei Steigerung der electromotorischen Kraft bis $\mathfrak{E} = 500$ kein Strom mehr ein, der den Eintritt erheblicher Mengen von Wasserstoff in das Platin anzeigte. Erst wenn man diese Grenze, wo Wasserzersetzung beginnt, überschritten hat, scheinen neue Mengen Wasserstoff einzutreten. Darauf lässt der Umstand schliessen, dass nach langer Einwirkung solcher stärkeren Ströme die geänderte Richtung der Erschütterungsströme bei aufgehobenem primären Strome eine Aenderung im Zustande des Metalls anzeigt, und dass beim Abwärtsgehen über die genannte Grenze ($\mathfrak{E} = 500$) sich ein sehr starker und anhaltender anodischer Strom entwickelt, der eine ziemlich erhebliche Menge locker gebundenen Wasserstoffs beseitigen muss. Beim Palladium sieht man unter entsprechenden Umständen eine Wasserstoffentwicklung in Bläschen vor sich gehen.¹⁾ Der bei $\mathfrak{E} = 200$ aufgenommene Wasserstoff entweicht dagegen erst bei schwach negativen electromotorischen Kräften $\mathfrak{E} = -200$, wie man an den dann eintretenden stärkeren und dauernden anodischen Strömen erkennt.

Das Eindringen des Wasserstoffs in das Innere des Metalls müssen wir uns als einen sehr langsam vorschreitenden Process, der im ganzen wohl der Leitung der Wärme in sehr

1) Beobachtung von Hrn. J. Moser.

schlechten Wärmeleitern ähnlich ist, vorstellen. Selbst bei den Drähten von 0,5 mm Durchmesser, die ich angewendet habe, sind mindestens 8 Tage nöthig, um annähernd vollständige Sättigung mit Wasserstoff oder annähernd vollständige Reinigung davon zu bewerkstelligen.

Solches mit H beladenes Palladium oder Platina verhält sich dem unveränderten Metall gegenüber im galvanischen Kreise wie ein positives Metall. In Gleichung (2) haben wir gefunden, dass:

$$\varphi_1 - \varphi_{0,1} = G - K = -4\pi\mu,$$

wo μ das Moment der electricischen Doppelschicht an der Grenzfläche bezeichnet, in seinem Vorzeichen entsprechend der in der Flüssigkeit liegenden electricischen Grenzschicht.

Die die chemische Arbeit messende Constante K des Platin, bezogen auf Wasserstoffeintritt, wird jedenfalls wachsen müssen, je mehr Wasserstoff eintritt; im Anfang scheint diese Steigerung aber sehr langsam zu geschehen, da eine grosse Menge eintritt, wenn überhaupt die Grenze der dazu nothwendigen electromotorischen Kraft überschritten ist. Wenn wir dagegen annehmen, dass der galvanische Werth G des Metalls mit steigender Wasserstoffocclusion anfangs schnell wächst, so wird auch die Doppelschicht längs der Oberfläche geändert werden, sodass unter gleichen Umständen ihr in der Flüssigkeit liegender Theil schwächer positiv oder stärker negativ wird. Aus dieser Annahme würde sich zunächst die eigenthümliche Nachwirkung vorausgegangener starker Ströme während des Processes der Beladung mit Wasserstoff erklären. Eine zeitweilig einwirkende stärkere electromotorische Kraft wird H kräftig herandrängen und zunächst eine dünne oberflächliche Schicht des Platina stark damit beladen. Dem entsprechend wird sich an der Aussenseite der Electrodenfläche eine stärker negative Grenzschicht ausbilden. Hört nun bei einer Rückkehr zu einer schwächern electromotorischen Kraft die starke Zufuhr von H auf, so wird dasselbe aus der äussern Schicht des Metalls in die tiefer gelegenen wasserstoffärmeren hinüber wandern. In dem Maasse, als die äussere Schicht sich des Wasserstoffs entledigt, wird ihre äussere Belegungsschicht auch wieder neue positive Bestandtheile auf-

nehmen müssen, und deren Heranfließen kann sich in der Verstärkung des Stromes ausdrücken. Wesentliche Bedingung für diesen Erfolg wird also sein, dass schneller Abfall der Wasserstoffbeladung gegen das Innere des Metalls stattfindet, sodass das Abfließen nach der Tiefe schnell genug vor sich gehe. Die Wasserstoffsättigung des Metalls wird also noch neu und unvollständig sein müssen. Ausserdem wird die electromotorische Kraft zureichen müssen, den Rücktritt der höhern Beladung aus der Oberfläche des Metalls an das Wasser zu verhindern.

Was die Wirkungen des Flüssigkeitsstroms längs der Oberfläche der Electrode betrifft, so können hier zunächst, wie ich schon oben bemerkt habe, Widerstandsänderungen in Betracht kommen, die durch Wegspülung schlecht leitender Schichten verursacht sind. Als solche betrachte ich die kathodischen Erschütterungsströme, die bei hinreichend intensivem primärem kathodischen Strome auftreten und unmittelbar nach dem Aufhören des letztern in die gegentheilige Richtung umschlagen.

Auf die übrigen Erschütterungsströme, welche bei anodischem, schwach kathodischem oder ganz fehlendem primärem Strome eintreten, kann man dieselbe Erklärung anwenden, die ich auf die electrocapillaren und capillarelectrischen Erscheinungen bei der Berührung von Glas und Wasser angewendet habe. Der Wasserstrom verschiebt die der Electrode anliegenden Wasserschichten, in denen das entsprechende Jon mit seinen electrischen Aequivalenten aufgehäuft ist. Dieser bewegliche Theil der electrischen Grenzschicht wird stromabwärts zusammengedrängt, und wo er eine hinreichende Dicke gewinnt, wird das Jon unter electrischer Neutralisation frei werden. Ist das Jon das Anion der Flüssigkeit (O), so wird die Entwicklung desselben $+E$ aus der Electrode austreten machen, unmittelbar nachher wird neues ($-O-$) von der Flüssigkeit her zuströmen und die Doppelschicht wieder herstellen. Beides gibt einen anodischen Strom. Dagegen würde eine Schicht des Kation bei Wasserströmung einen kathodischen Strom geben müssen. Die Erschütterungsströme werden um so stärker werden, je mehr von dem betreffenden Jon

angesammelt, und je näher es der Grenze des Freiwerdens ist; also 1) bei electromotorischen Kräften, die zur dauernden Zersetzung genügen oder beinahe genügen, 2) bei grösserem positiven Werth der galvanischen Constante ($G - K$) für die anodischen Ströme, bei grösserem negativen für die kathodischen Ströme.

Die am Platina beobachteten Erscheinungen entsprechen diesen Voraussetzungen, wenn wir annehmen, dass wasserstoff-freies Platina sehr schwach positiv gegen die von mir als Electrolyt gebrauchte sehr verdünnte Schwefelsäure ist, dass das im mässigen Grade mit Wasserstoff beladene Platina einen grössern positiven Werth von ($G - K$) hat, und eine stärkere negative Beladungsschicht in der Flüssigkeit bildet, dass dagegen bei starker Beladung der galvanische Werth G des Wasserstoffplatin ein Maximum erreicht, K dagegen, welches die moleculare Arbeit der eintretenden Occlusion misst, und nach vollendeter Sättigung in den der Entwicklung freien Wasserstoffs entsprechenden Werth übergegangen sein muss, schnell steigt, und das Metall daher eine positive äussere Grenzschicht von ($+H$) ausbildet.

Nach den hier gemachten Voraussetzungen würden wir durch die Erschütterungsströme, wenigstens bei mangelndem primärem Strome, immer den Sinn der Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeit und Metallplatte angezeigt erhalten, indem kathodische Ströme negative Ladung des Metalls, anodische positive Ladung anzeigen.

II. *Ueber den Verlauf der Polarisationsströme;* *von August Witkowski.*

Im Folgenden theile ich einige Versuche mit über den Verlauf der Polarisationsströme, welche ich im Laboratorium des Hrn. Prof. Helmholtz ausgeführt habe. Es beziehen sich dieselben ausschliesslich auf die Polarisation von Platin-electroden in angesäuertem Wasser, wobei die Gesamt-