VII. *Beobachtungen an electrisch polarisirten Platinspiegeln; von Leo Arons.*

I.¹⁾ Zum Edison'schen Versuch. (Reibung an polarisirten Electroden.)

1. Im Jahre 1874 beobachtete Edison²⁾, dass die Reibung zwischen einem Metallstück und einem gegen dasselbe gedrückten Papierstreifen, der mit einer leitenden Flüssigkeit, z. B. Sodalösung, getränkt war, sich verminderte, wenn man vom Papier zum Metall einen electrischen Strom fließen liess. Werner Siemens schrieb diese Thatsache electrolytisch ausgeschiedenem Gas zu. Wesentlich ist es zu bemerken, dass die Siemens'schen Versuche mit einer Kette von zwei Daniellelementen angestellt wurden; ein einzelnes Element gab die Wirkung nicht. Seitdem hat sich eine Reihe von Forschern mit diesem Problem beschäftigt. K. R. Koch³⁾ gelangt zu dem Ergebniss, „dass die Sauerstoffpolarisation am Platin und Palladium die Reibung dieser Metalle gegen eine mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure bedeckte Glasfläche vergrössert“; bei Wasserstoffpolarisation erhielt er im Gegensatz zu Edison und Siemens keine Wirkung. Er arbeitete aber, was zu beachten, nur mit Kräften, die zur Wasserzersetzung nicht ausreichten; in den Stromkreis war ein Galvanometer eingeschaltet, welches keinen Ausschlag geben durfte. Weitere Beobachtungen rühren von Krouchkoll⁴⁾ und von Waitz⁵⁾ her. Die Versuchsbedingungen wurden von beiden Forschern in der mannichfachen Weise abgeändert; das Ergebniss ist im wesentlichen, dass eine H-Polarisation die Reibung vermindert,

1) Nach den Ber. d. Berl. Acad. (Sitz. vom 24. Juli 1890) mit Zusätzen mitgetheilt vom Hrn. Verf.

2) Vgl. Waitz, Wied. Ann. **20**. p. 285 ff. 1883.

3) Koch, Wied. Ann. **8**. p. 92. 1879.

4) Krouchkoll, Compt. rend. **95**. p. 177. 1882. Ann. de chim. et de phys. (6) **17**. p. 250. 1837. Journ. de Phys. (2) **9**. p. 89. 1890.

5) Waitz, l. c. p. 286.

eine O-Polarisation dieselbe vermehrt. Beide Beobachter arbeiteten mit Kräften, die unterhalb der zu Wasserzer-
setzung nöthigen blieben; Waitz macht die Bemerkung
„überhaupt wird wohl nur die Unempfindlichkeit der ange-
wandten Methode der Beobachtung des Phänomens bei klei-
nen Polarisationen eine Schranke setzen“.

2. Um wenn möglich einen directen Einblick in die
Vorgänge an der polarisirten Electrode zu gewinnen, ver-
suchte ich die Methode der Newton'schen Ringe in Anwen-
dung zu bringen.¹⁾ Hierbei leisteten mir die von Hrn. Prof.
Kundt hergestellten Platinspiegel vortreffliche Dienste. Auf
einem rechteckigen Stück eines solchen wurde mit dem
Schreibdiamant eine Figur ungefähr von beistehender Gestalt
und Grösse eingerissen.

Auf den Kreis *a* wurde eine starkwandige, unten gut
abgeschliffene Glasröhre aufgesetzt. Die-
selbe war vorher an ihrem unteren Ende
auf der äusseren Mantelfläche mit etwas
Siegelack überzogen. Wurde die Platte
mit der Röhre auf einem Metallblech
erwärmt, so floss der Siegelack zum Theil herab und über die
Contouren von *a* hinaus. Auf diese Weise war die Röhre,
welche, mit Quecksilber gefüllt, als Stromzuleitung diente, mit
der Platte durch eine Schicht fest verbunden, die ein capil-
lares Vordringen von Flüssigkeit zum Quecksilber verhinderte.

Der auf *b* übergeflossene Theil des Siegelacks wurde
durch einen möglichst scharfen Schnitt gegen *c* hin entfernt.
Eine ebene, am Rande ebenfalls gut abgeschliffene Glasplatte,
welche *c* bedeutend überragte, wurde nun auf dasselbe gelegt
und möglichst fest gegen die Siegelackgrenze auf *b* gedrückt.
Die ganze Vorrichtung stand schon während der letzten
Manipulation in einer Glasschale, welche gut leitende Schwe-
felsäure enthielt ($1\text{H}_2\text{SO}_4$ auf 3 Aq.). Im Lichte einer Na-
triumflamme konnte man scharfe Interferenzstreifen beob-
achten, auf welche ein kleines Fernrohr mit Fadenkreuz ein-

1) Vgl. Lippmann, Journ. d. Phys. 10. p. 202. 1881. Lippmann
geht bei seinen Versuchen von anderen Gesichtspunkten aus; auch erhielt
er — vermuthlich wegen seiner nicht genauer beschriebenen Versuchs-
anordnung — nicht die von mir beschriebenen Erscheinungen.

gestellt war. Der eine Pol eines Meidingeresementes wurde nun unter Einschaltung von Stromschlüssel und Wippe mit dem Quecksilber über *a* verbunden, während als zweite Electrode ein mit Platinmohr bedecktes Platinblech diente. Wurde der Stromkreis geschlossen, während *c* beispielsweise Kathode war, so trat fast unmittelbar ein Wandern der Interferenzstreifen in einer bestimmten Richtung auf; man konnte hinnen kürzester Zeit zehn Streifen und mehr vorüberwandern lassen. Wurde nun die Wippe umgelegt, so trat ein sofortiges Umkehren der Streifen in noch schnellerem Tempo ein, bis ungefähr die alte Lage erreicht war. Dann blieb eine kurze Zeit alles ruhig, bis die Wanderung wieder im ersten Sinn aufgenommen wurde. Dieses Spiel konnte beliebig oft wiederholt werden. Wir sehen hier, dass die H- und O-Polarisation völlig gleich wirken. Die H-Polarisation treibt die Streifen in einer bestimmten Richtung vorwärts; lassen wir O-Polarisation eintreten, so vernichtet dieselbe zunächst die bestehende H-Polarisation und führt so die Streifen in die alte Lage zurück; sobald sich aber die O-Polarisation frei weiter entwickelt, führt sie die Streifen in derselben Richtung, wie zuerst die H-Polarisation; und eine von neuem hervorgebrachte H-Polarisation bringt jetzt durch Vernichtung der O Polarisation die Streifen in ihre ursprüngliche Lage zurück. Bedienen wir uns statt der aufgelegten Glasplatte einer Linse mit grossem Krümmungshalbmesser, so lehrt uns die Erscheinung noch den Sinn der Bewegung kennen. Von der Linse, welche ich benutzte, waren zwei Segmente entfernt, sodass sie mit einer geraden Grenzfläche an den Siegellackstreifen auf *b* angedrückt werden konnte. Das ist nothwendig, da sich sonst der Polarisationsvorgang fast ganz und gar an dem nicht bedeckten Theil von *b* abspielen würde. Bei den Versuchen mit der Linse ziehen sich die Interferenzringe bei eintretender Polarisation zusammen und verschwinden einer nach dem anderen im Centrum: beim Wechsel der Stromrichtung treten sie in derselben Zahl wieder hervor, um sich nach kurzer Zeit wieder zusammenzuziehen. Die entstehende Polarisation vergrössert also die Zwischenschicht, hebt die Linse empor. Hierdurch erklärt sich in einfachster Weise die Abnahme

der Reibung, welche die früheren Beobachter bei H-Polarisation fanden. In der That gab sich diese Verminderung auch bei meinen Versuchen zu erkennen, da bei allzulanger Polarisation im nämlichen Sinne das ganze Ringsystem sich verschob, bis die Linse schliesslich vom Platinspiegel fortglitt. Wenn die früheren Beobachter bei der O-Polarisation theilweise eine Zunahme der Reibung fanden, so kann ich mir das nur so erklären, dass die O-Entwicklung nicht lange genug fortgesetzt wurde, um die vorhergehende H-Polarisation zu überwinden. Dieser Umstand ist bei den von ihnen angewendeten massiven Electroden, die sehr viel Gas zu occludiren vermochten, nicht ganz unwahrscheinlich, während ich mich bei den ausserordentlich dünnen, völlig durchsichtigen Platinschichten in weit günstigeren Verhältnissen befand.

3. Schon bei den vorhergehenden Untersuchungen konnte man gleichzeitig mit dem Verschieben der Streifen die Abscheidung ausserordentlich kleiner Gasbläschen wahrnehmen; dieselben waren mit dem Mikroskop deutlich zu erkennen, möglicherweise freilich nur durch totale Reflexion an der über ihnen liegenden Glasfläche. Wurde die aufgelegte Glasplatte oder Linse entfernt, so konnte selbst mit dem Mikroskop ein Auftreten von Gasbläschen oder eine sonstige Veränderung an der Platinschicht nicht mehr wahrgenommen werden. Da die Abscheidung von Gas bei der electromotorischen Kraft von einem Meidingererelement auffällig war, versuchte ich dieselbe noch auf besser sichtbare Weise eintreten zu lassen. Zu dem Zwecke wurde die Linse mittelst Schrauben möglichst fest auf die Platinschicht gepresst. Bei Schliessen des Stromes in einem oder dem anderen Sinne verschoben sich die Interferenzstreifen nicht mehr, dagegen traten nach kurzer Zeit Gasbläschen hervor, die meist radial dem äusseren Umfang der Linse zuschossen. Die Erscheinung liess sich mit dem Anschliessen kleiner Krystalle vergleichen. Dabei blieben die Streifen zwischen den einzelnen Zügen der Bläschen scharf sichtbar. Wurde die Stromesrichtung gewechselt, so verschwanden mit einem Schlage die Bläschen; nach einer kurzen Pause traten sodann die der neuen Polarisation entsprechenden auf. Auch hier konnte das Spiel beliebig oft wiederholt werden, nur schienen die

Pausen, wie auch bei den oben beschriebenen Versuchen mit der Zeit etwas länger zu werden. Wenn die Leitung einige Zeit offen gestanden hatte, war der Vorgang wieder wie zuvor.

Ich versuchte nun mit der electromotorischen Kraft herabzugehen. Dazu bediente ich mich zunächst der von v. Helmholtz¹⁾ eingeführten Methode. Es zeigte sich aber, dass man unter den gegebenen Verhältnissen mit geringeren Kräften als einem Meidinger die Erscheinung nicht hervorrufen kann; deutlich sichtbar wurde sie bei der v. Helmholtz'schen Anordnung erst bei ca. 1,3 Dan.

Es zeigt sich also, dass die angewandte Methode zum Nachweis der Erscheinungen an polarisirten Electroden bisher²⁾ noch unempfindlicher ist, als die Methoden der Reibungsmessung, bei welchen man bis unter 0,1 Volt herabgehen kann. Sie gibt uns aber Aufschluss über die Ursache der Erscheinungen. Denn da kein Grund vorhanden ist anzunehmen, dass die Ursache unterhalb der oben angeführten Grenze eine andere sei, als oberhalb derselben, so dürfen wir schliessen, dass die von v. Helmholtz sogenannte Doppelschicht eine geringe Hebung der darüber lagernden Platte hervorruft. Dieselbe ist aber so gering, dass ohne ein Durchbrechen dieser Schicht durch freie Gasblasen eine Verschiebung der Interferenzerscheinung nicht eintritt. Ferner übertrifft die Methode alle bisher angewandten, wenn es sich darum handelt, die durch unterhalb der theoretischen Grenze gelegenen electromotorischen Kräfte erzeugten Gasbläschen sichtbar zu machen.³⁾

4. Unbedingt nothwendig ist es, dass die zweite Electrode eine wesentlich grössere Oberfläche besitzt, als die zu beobachtende.³⁾ Als ich auf einer längeren Spiegelplatte eine zweite Electrode, ein genaues Spiegelbild der ersten herstellte und beide durch einen etwa 5 mm breiten Streifen trennte, auf dem das Platin durch Flusssäure fortgeätzt wurde, erhielt ich die Erscheinungen nicht, wenn diese beiden Electroden mit den Polen der Säule verbunden waren.

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

2) Vgl. Abschnitt II.

3) Die gleiche Bemerkung macht Waitz, l. c. p. 302.

Dagegen gelangen die Versuche mit jeder einzelnen, wenn ihr als zweite die erwähnte platinirte Electrode gegenüber gestellt wurde. Es bieten sich verschiedene Erklärungen dieses Umstandes dar, welche ich jedoch wegen des hypothetischen Charakters derselben übergehe.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich mit den Wechselströmen eines Schlitteninductors, dessen primärer Kreis von einem Accumulator gespeist wurde, nicht die geringste Wirkung erhielt, selbst wenn der aus Eisendrähten bestehende Kern eingeschoben war. Dieses Ergebniss ist nach meinen Beobachtungen mit der constanten Kette selbstverständlich; nach den früheren Beobachtungen — Koch z. B. erhielt, wie erwähnt, mit H-Polarisation keine Wirkung — hätte sich auch bei Wechselströmen eine der oben beschriebenen ähnliche Erscheinung vermuthen lassen.

II. Gasentwicklung an Platinelectroden
in verdünnter H_2SO_4 bei electromotorischen Kräften
unterhalb der theoretischen Grenze.

Der Umstand, dass bei der oben erwähnten Verzweigung nach der v. Helmholtz'schen Methode die Grenze für die zur Hervorbringung der Gasentwicklung nöthigen electromotorischen Kraft nicht nur nicht herabgedrückt werden konnte, sondern höher zu liegen schien, als bei den Versuchen ohne Verzweigung, legte die Vermuthung nahe, dass die Verzweigung selbst es sei, die störend einwirkt, indem sie zur Einschaltung grösserer Widerstände, zur Herabsetzung der Stromdichte zwingt. Dazu kam, dass ich Einwirkungen der Stromdichte auf die Vorgänge an Quecksilberelectroden vor kurzem beobachtet hatte. Ein Uförmiges Rohr tauchte bis über seinen kürzeren Schenkel in ein Becherglas mit verdünnter Schwefelsäure; reines Quecksilber in dem kurzen Schenkel bildete eine Electrode; die andere war ein platinirtes Platinblech. Wurden die beiden Electroden ohne weiteres mit den Polen eines Meidingereslementes verbunden, so beobachtete man, abgesehen von dem Steigen und Fallen des Quecksilberniveau in dem Glasrohr (0,9 cm Durchmesser), die blitzschnelle Bildung einer zähen grauen Haut, wenn das Hg Anode war, ein plötzliches Verschwinden derselben unter

Aufwirbeln kleiner Gasbläschen beim Wechsel der Stromesrichtung. Diese Erscheinungen dürften vielen Physikern¹⁾ bekannt sein; interessant sind aber die Veränderungen des Vorganges bei Einschaltung von Widerständen in den Stromkreis. Bei Einschaltung von 200 Ohm konnte man noch bei nicht allzuschnellem Umlegen der Wippe beide Erscheinungen beobachten; bei Einschaltung von 500 Ohm war leicht ein Tempo im Umlegen einzuhalten, bei dem die Quecksilberoberfläche spiegelblank blieb. Wuchs der eingeschaltete Widerstand aber auf 1000 Ohm, so vergingen bis zur völligen Bedeckung des Quecksilbers mit der grauen Haut 2 Minuten, bei 2000 Ohm 7 Minuten, während bei 5000 Ohm auch 25 Minuten noch nicht zur Ausbildung hinreichten.

Es ist wohl denkbar, dass bei weiterer Herabsetzung der Stromdichte die Bildung der grauen Haut völlig unterbleibt²⁾, indem secundäre Prozesse anderer Natur dann ausreichen, die Ansätze zur Bildung mit hinreichender Schnelligkeit fortzuschaffen. Ein ähnlicher Einfluss des Einschaltens von Widerstand in den einfachen Stromkreis liess sich nun freilich bei den von mir verwendeten Platinspiegelzellen nicht beobachten; auch bei Einschaltung grösserer Widerstände stellte sich die Gasentwicklung ein, ohne dass eine Zunahme der dazu erforderlichen Zeit mit Sicherheit festgestellt werden konnte (vgl. oben p. 477). Wohl aber konnte eine Widerstandsvergrösserung bei gleichzeitiger Nebenschaltung, wie sie die Verzweigung erfordert, störend wirken; die Ausbildung der Doppelschicht könnte wirklich den Strom ausserordentlich schwächen, wenn ein metallischer Nebenschluss zur Verfügung steht; ich erinnere hier an den bekannten Poggendorf'schen Versuch.³⁾ In der That gelang es mir, Gasentwicklung an den oben beschriebenen Zellen zu beobachten, wenn ich ohne Verzweigung schwächere electromotorische Kräfte — unter Umständen bis herab zu 0,3 Meidinger — anwendete. Ich bediente mich hierzu einer grossen Thermosäule, von welcher nach Bedarf eine verschiedene Anzahl

1) Vgl. vor Allem Paalzow, Pogg. Ann. 104. p. 413. 1858.

2) Paschen beobachtet mit seinem Capillarelectrometer bis zu 2 Daniell (Steifwerden des Quecksilbers!); Wied. Ann. 39. p. 43. 1890.

3) G. Wiedemann, Electricität. 1. p. 394.

von Elementen benutzt werden konnte. Die Erhitzung erfolgte immer bei völlig geöffnetem Gashahn, um eine möglichst grosse Constanz der electromotorischen Kraft in den einzelnen Versuchen zu erzielen. Die jedesmal zur Verwendung kommende electromotorische Kraft wurde gemessen, indem durch eine Wippe die betreffenden Elemente der Thermosäule in den Kreis eines Galvanometers eingeschaltet wurden, der ausserdem noch einen Widerstand von 5000 Ohm enthielt; in denselben Stromkreis konnte statt der Thermosäule ein Meidingererelement eingeschaltet werden; aus den Verhältnissen der Galvanometerausschläge ergab sich die electromotorische Kraft des betreffenden Theiles der Thermosäule in Bruchtheilen des Meidingererelementes. Es muss hervorgehoben werden, dass bei Kräften unterhalb eines Meidinger nur der Sauerstoff sichtbar wurde, während der Wasserstoff nicht mehr in Gasform auftrat. Dieses Verhältniss mag darin seinen Grund haben, dass das Platin viel grössere Mengen von H als von O zu occludiren vermag, oder dass H leichter und schneller durch Convection fortgeschafft wird als O. Nachdem ich nochmals erwähne, dass ich bei einer meiner Zellen selbst noch bei 0,3 Meidinger O-Bläschen auftauchen sah, beschreibe ich die Beobachtungen an einer anderen Zelle. Bei 0,45 Meidinger war eine Gasentwicklung in derselben bei keiner Stromesrichtung zu beobachten. Bei 0,57 Meidinger ergab sich folgender Verlauf mit der Zeit:

Stromschluss	10 ^h — ^m	Platinspiegel Kathode.
	10 36	Kein Gasbläschen zu erblicken. Commutirt.
	10 42	Deutliches Auftreten von O-Bläschen.
	10 51	Sehr viel O. Commutirt.
	10 52	Alles O verschwunden. Commutirt.
	10 56	O-Blasen wieder deutlich sichtbar.
	10 58	O-Blasen sehr stark. Commutirt, fast augenblickliches Verschwinden des O. Die Zelle bleibt eine Stunde geschlossen, während der Platinspiegel Kathode.
	11 58	Keine Spur von Gas. Commutirt.
	12 —	Erstes zartes Strömchen von O-Blasen.
	12 3	O-Blasen sehr deutlich.

Schliesslich möchte ich noch eines Versuchs erwähnen, bei welchem der unverzweigte Stromkreis aus einer meiner

Platinspiegelzellen (Widerstand mit Wechselströmen gemessen ca. 230 Ohm), einem Meidinger Element, einem Galvanometer von ca. 70 Ohm Widerstand, einem Zusatzwiderstand von 2000 Ohm und einer Wippe bestand. Der Strom wurde geschlossen, während der Spiegel Anode war, der Ausschlag des stark gedämpften Galvanometers ging weit über die Scala; als er schnell auf 300 Scalentheile herabgegangen war, zeigte sich O-Entwicklung; der Ausschlag nahm langsam weiter ab; als er noch 250 Scalentheile betrug, wurde commutirt. Der wieder weit über die Scala gehende Ausschlag nahm sehr schnell ab; trotzdem war er, als schon alles abgeschiedene O verschwunden war, noch jenseits der Scala. Mit beständig abnehmender Geschwindigkeit fiel der Ausschlag sodann bis auf 25 Scalentheile; hier blieb er constant, ohne dass zunächst Gasbläschen erschienen. Erst 2—3 Minuten später wurden solche (H) sichtbar; sie vermehrten sich nun langsam, ohne dass eine weitere Aenderung der Stromstärke sichtbar wurde. Der Ausschlag von 25 Scalentheilen entsprach einer Stromstärke von etwa 10^{-5} Ampere. Rechnet man nach dem Ohm'schen Gesetz unter der Annahme eines Gesamtwiderstandes des Stromkreises von 2300 Ohm (vergl. oben), so ergibt sich, dass von der electromotorischen Kraft der Kette etwa 2% zur Aufrechterhaltung dieses Stromes ausreichen, also 98% zur Aufrechterhaltung der Polarisation dienen. Wenn der Platinspiegel Anode war, schien die endliche Stromstärke wesentlich höher zu sein, ein Umstand, der jedenfalls im engsten Zusammenhang mit der oben hervorgehobenen Thatsache steht, dass bei Kräften unterhalb eines Meidinger wohl O, aber nicht H sichtbar wird.

Ich habe kein Bedenken getragen, meine bisherigen Beobachtungen mitzutheilen, obgleich dieselben wohl noch einer weiteren Bearbeitung bedürftig sind, da ich nicht weiss, ob ich in der nächsten Zeit auf dem so schwierigen Gebiete der galvanischen Polarisation werde weiterarbeiten können.

Hr. Ostwald bemerkt in einem Referat¹⁾ über den ersten, bereits früher erschienenen Theil dieser Abhandlung

1) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 287. 1890.

zur dort beschriebenen Wanderung der Newton'schen Ringe: „Die Erscheinung rührt offenbar von der Ablagerung der Ionen auf der Platinschicht her und kann zu einem wichtigen Ergebniss führen. Da sowohl positive wie negative Ionen den Abstand vergrössern, so muss in dem Zustande, wo der Abstand ein Minimum ist, das Platin frei von Ionen, also frei von einer Doppelschicht, also endlich auf gleichem Potential, wie der Electrolyt sein. Bei der vom Verfasser eingehaltenen Versuchsanordnung ist leider nicht zu ermitteln, wie gross diese kritische Potentialdifferenz ist, da sich eine polarisirbare Electrode im Stromkreis befindet. Vermeidet man dieselbe, was gar keine Schwierigkeit macht, so wird es möglich sein, über die wahre Potentialdifferenz zwischen Platin und Schwefelsäure etwas zu erfahren, und so eines der wichtigsten Probleme des Galvanismus um ein Erhebliches der Lösung näher zu führen.“

Ich hatte absichtlich keine theoretischen Bemerkungen gemacht, da mir hierfür das Thatsachenmaterial noch zu dürftig erschien; auch jetzt, nach Mittheilung der im zweiten Theil beschriebenen Erscheinungen, würde ich davon absehen, wenn nicht das citirte Referat mich dazu veranlasste. Ich fürchte, dass sich die darin ausgesprochenen Hoffnungen nicht bewahrheiten werden. Meines Erachtens weisen sämtliche Erscheinungen nur auf eine freilich äusserst geringe Gasentwicklung unterhalb der theoretischen Grenze hin. Nehmen wir gemäss den neueren Anschauungen die H_2SO_4 -Molecüle als in Ionen dissociirt an und halten wir andererseits an der von Helmholtz'schen Anschauung fest, dass die Ionen ihre electriche Ladung erst bei einer bestimmten Höhe der electromotorischen Kraft abgeben können, um dann als freie, in unserem Fall gasförmige Molecüle zu erscheinen, so bleibt uns immer noch eine naheliegende Erklärung dieser schwachen Gasentwicklung.

Die Höhe der zur Gasentwicklung erforderlichen electromotorischen Kraft ist bedingt durch den electriche Zustand der Ionen, sagen wir durch die Stärke der Bindung zwischen dem materiellen Theilchen und der ihm eigenen Electricitätsmenge, ohne mit diesem Ausdruck eine wirkliche Erklärung geben zu wollen.

Wir werden nun annehmen dürfen, dass die Stärke dieser Bindung nicht für alle H- (resp. O-) Ionen unserer Zelle die gleiche ist, dass vielmehr eine unendlich grosse Anzahl verschieden starker Bindungen nebeneinander besteht. Die stärkeren oder schwächeren Bindungen werden um so seltener vorkommen, je weiter sie von dem mittleren Zustand der Bindung entfernt sind; ihre Vertheilung werden wir uns ähnlich derjenigen vorstellen können, wie sie nach der Wahrscheinlichkeit für die Molecularbewegung in Gasen angenommen wird. Demgemäss werden wir erwarten dürfen, dass selbst bei Anwendung der schwächsten electromotorischen Kräfte einzelne Ionen in der Lage sind, ihre Ladung abzugeben und in freiem Zustande aufzutreten. Es wird dann ausser von der Anzahl dieser Ionen von den begleitenden Nebenumständen (Occlusionsfähigkeit der Electroden, Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit, Geschwindigkeit der Convection) abhängen, ob sie der Beobachtung zugänglich werden. In den oben beschriebenen Versuchen waren die Bedingungen für das Sichtbarwerden sehr günstige; übrigens ist an die individuelle Verschiedenheit der einzelnen benutzten Zellen zu erinnern. Nicht undenkbar ist es, dass wir durch Aenderung gewisser Umstände (möglicherweise schon durch Temperaturerhöhung) die „electrische Bindung“ ändern und dann sichtbare Zersetzung auch bei geringen Kräften mit grösserer Leichtigkeit hervorrufen können.¹⁾

Phys. Inst. d. Univ. Berlin.

1) Im Anschluss an die Anschauung, dass die electromotorische Kraft zur Zerreissung des Molecüls in seine Atome (Anion und Kation) erforderlich sei, gibt G. Wiedemann (El. II. p. 917) eine völlig analoge Erklärung für die Möglichkeit der Zersetzung auch bei sehr schwachen electromotorischen Kräften. Hier ist es die intramoleculare Bewegung, die nicht für alle Molecüle die gleiche und bei einzelnen von besonderer Heftigkeit sein wird, so dass ein Auseinanderreissen bei dem geringsten Anstoss möglich ist.