wonnen werden können. Ich muss hierunter auch diejenigen meiner eigenen Versuche¹⁾ mitbegreifen, bei welchen die durch die Erde in einem Rotationsellipsoid von Stahl inducirten Momente durch rasche Umdrehung der Spirale um 180° mit und ohne Ellipsoid und Beobachtung des dabei in der Spirale entstehenden Inductionsstromes gemessen wurden. Auch hierbei muss der Einfluss der lebendigen Kraft, welche die Molecularmagnete bei ihrer Lagenveränderung erhalten, wenn auch nicht bedeutend, da die Ellipsoide aus Stahl bestanden, modificirend wirken.

Aus den Resultaten der genannten Arbeiten hat man nun gefolgert, dass zwischen der Erfahrung und der Neumann-Kirchhoffschen Theorie wahrnehmbare Differenzen bestehen. Ich denke, die Resultate der vorliegenden Abhandlung berechtigen zu der Vermuthung, dass es mit dieser Incongruenz vielleicht weniger schlimm bestellt sein wird, wenn man nur das Verfahren der Stromschliessung und -Oeffnung und der Stromumkehrung, während sich der zu prüfende Stab in der Spirale befindet, aufgeben wollte.

Göttingen, Juli 1878.

III. *Ueber die galvanische Polarisation des Platins in Wasser; von Dr. Franz Exner.*

(Aus dem LXXVII. Bde. der Sitzungsber. d. k. k. Acad. d. Wiss. II. Abth. Febr.-Heft. Jahrg. 1878; mitgetheilt vom Herrn Verfasser.)²⁾

Bei dem Mangel an genaueren Angaben über die Polarisation des Platins bei der Electrolyse des Wassers durch schwache Ströme, sowie den grossen Schwankungen in den Beobachtungen über das Maximum der Polarisation (1,5

1) Pogg. Ann. Ergbd. VII. p. 390.

2) Mit einigen redactionellen Kürzungen.

Die Red.

bis 2,5 D.) schien es mir nicht unwichtig, über die folgenden zwei Punkte Aufschluss zu erlangen: erstens, in welcher Weise wächst die electromotorische Kraft des Polarisationsstromes, wenn die des primären von 0 bis zu einem beliebigen endlichen Betrag ansteigt, der höher liegt, als der dem sogenannten Polarisationsmaximum entsprechende; und zweitens, welches können die Umstände sein, infolgederen verschiedene Beobachter für das Maximum der Polarisation so verschiedene electromotorische Kräfte erhielten. Um diese Fragen beantworten zu können, war es nöthig, die den verschiedenen primären Strömen entsprechenden electromotorischen Kräfte der Polarisation zu messen, sowie auch die electromotorischen Kräfte der primären Ströme selbst.

Ich habe mich bei diesen Messungen durchweg an Stelle der galvanometrischen Methode der electrometrischen bedient, wie dies auch zu gleichem Zwecke schon von Tait¹⁾ und von Fuchs²⁾ geschehen ist; der Vorzug der letzteren Methode ist gerade für derartige Untersuchungen in die Augen springend. Erstens ist man unabhängig von den Widerständen in der Leitung und zweitens ist man dadurch in den Stand gesetzt, den Polarisationsstrom im ungeschlossenen Zustande zu beobachten. Allerdings verschwindet auch hierbei die Polarisation mit der Zeit, allein der Vorgang ist dabei doch so stark verzögert, dass jede einfache, mit der Hand zu regulirende Wippenbewegung vollkommen ausreicht, den ganzen Betrag der Polarisation schnell und sicher am Electrometer erkennen zu lassen.

Die Anordnung der Apparate bei meinen Versuchen war die folgende: Um den Strom der Batterie *A* (Fig. 1) durch das Voltameter *C* und kurze Zeit darauf den Polarisationsstrom von *C* in das

Fig. 1.

1) Philos. Mag. (4) XXXVIII. p. 243.

2) Pogg. Ann. CLVI. p. 156.

Electrometer zu schicken, respective seine electromotorische Kraft an demselben zu messen, war eine Wippe nöthig, die ihrer Construction nach mit der Pohl'schen identisch, dabei aber auch vollkommen isolirend sein musste.

Auf einem horizontalen, in Glaslagern drehbaren Glasstabe aa' als Axe sitzen transversal zwei voneinander vollkommen isolirte Kupferdrähte b und b' , die bei der Bewegung der Wippe die Contacte mit den Kupferbügeln 1 und 2, respective mit 3 und 4 herstellen. (Quecksilbercontacte waren absichtlich vermieden.) Das Umlegen der Wippe erfolgte mit der Hand durch einen Druck auf den Glasstreifen cc' , der parallel mit den Kupferdrähten b und b' auf der Glasaxe aa' isolirt aufsass; die Oberfläche dieses Glasstreifens war mit Metall belegt, um eine Reibung des Glases durch den niederdrückenden Finger zu vermeiden.

Die vier Kupferbügel 1, 2, 3 und 4 waren mittelst Schellackstäbchen auf einem gemeinsamen Brett befestigt, das gleichzeitig die Axenlager für den Stab aa' trug. Selbstverständlich waren die einzelnen Theile, sowie die Zuleitungen gut isolirt.

Während der Versuche blieben die beiden Pole der polarisirenden Säule A in beständiger Verbindung mit den Bügeln 3 und 4, sowie die Voltameterplatten mit den Kupferstäben b und b' (vgl. Fig. 1); durch das Umlegen der Wippe konnte so einmal das Voltameter mit der Säule, das andere mal mit dem Electrometer B in Verbindung gesetzt werden. Letzteres war ein Branly'sches Quadrantelectrometer von Bourbouze in Paris mit vier Paaren von Quadranten, von denen je ein oberer und unterer miteinander in der gewöhnlichen Weise verbunden sind. Zwischen den oberen und unteren Quadranten schwingt ein Biscuit aus Aluminium, aufgehängt an einem feinen Platindraht, dessen Schwingungen mittelst Fernrohr und Scala beobachtet werden. Zwei einander gegenüberstehende Quadrantenpaare werden mit dem einen Pol einer constanten Säule, die beiden anderen mit dem an-

deren Pole verbunden und das Biscuit mit seiner Axe parallel der Trennungslinie zweier Nachbarquadranten gestellt. Wird dem Biscuit von einem Leiter Electricität zugeführt, so gibt der am Spiegel beobachtete Ausschlag desselben ein Maass der Spannung.

Zur Ladung der Quadranten mit einem constanten Potential verwendete ich an Stelle der Hydrokette eine trockene Zamboni'sche Säule.¹⁾

Damit dem primären polarisirenden Strome eine beliebige, auch möglichst kleine electromotorische Kraft gegeben werden konnte, war die Säule *A* eine Noë'sche Thermosäule, bestehend aus achtzig linear angeordneten Elementen, deren einer Pol constant mit dem Kupferbügel 3 in Verbindung war; der Verbindungsdraht vom Bügel 4 her endigte in einen Reiter aus Kupfer, der mit Leichtigkeit auf ein beliebiges der an jedem Elemente der Säule angebrachten Abkühlungsbleche aufgesetzt werden konnte, so dass jede gewünschte Anzahl Noë'scher Elemente zur Polarisirung des Voltameters diene. In den wenigen Fällen, wo anstatt der Thermosäule eine Hydrokette verwendet wurde, ist dies in den nachfolgenden Beobachtungen besonders bemerkt.

Soll nun mittelst der angegebenen Vorrichtungen zuerst die electromotorische Kraft des primären Stromes und dann die der erzeugten Polarisation gemessen werden, so wird folgendermaassen verfahren. Die Pole der Säule sind mit den Bügeln 3 und 4 verbunden; die Wippe ist so gestellt, dass die Drähte *b*, *b'* von den Bügeln 3, 4 abstehen. Man verbindet nun den Bügel 3 mit dem Electrometer und 4 mit der Erdleitung, was durch Einhängen der betreffenden Leitungsdrähte in die Bügel sehr leicht geschieht (der zum Electrometer *B* führende Leitungsdraht muss hierbei natürlich mit einer isolirender Handhabe ver-

1) Soviel mir bekannt, hat Prof. v. Lang zuerst die Zamboni'sche Säule zur Ladung der Electrometer benutzt; die Anwendung derselben ist nicht nur ob der grossen Bequemlichkeit, sondern auch mit Hinblick auf die ausserordentliche Constanz dieser Säulen sehr empfehlenswerth.

sehen sein). Der Ausschlag, den das Electrometer infolge der Ladung des Biscuits bis zum Potential der Säule anzeigt, ist direct ein Maass der electromotorischen Kraft der Säule. Soll aber die Kraft der Polarisirung gemessen werden, so wird, während *A* mit 3 und 4 in Verbindung bleibt, die Wippe umgeschlagen, so dass jetzt auch das Voltameter mit 3 und 4, somit auch mit der Säule in Contact ist, dagegen wird das Electrometer — nachdem es vorher natürlich entladen ist — mit 1 und die Erdleitung mit 2 verbunden. Schlägt man die Wippe um, so unterbricht man dadurch zunächst die Verbindung von Voltameter und Säule, leitet dagegen den einen Pol desselben zur Erde, den andern zum Electrometer; der Ausschlag des letzteren gibt nun ein Maass der electromotorischen Kraft der Polarisirung. Dabei kann man selbstverständlich den Apparat wirklich als Wippe mit schnellem Wechsel benutzen, wenn es etwa durch zu rasches Abnehmen der Polarisirung selbst im ungeschlossenen Kreise nöthig werden sollte; es genügt aber, wie man sich durch die Versuche leicht überzeugt, ein ganz langsames Umlegen mit der Hand unter allen Umständen.

Um die Ausschläge des Electrometers wirklich auszuwerthen, d. h. die gemessenen electromotorischen Kräfte auf bekannte Einheiten, z. B. das Daniell, zu reduciren, wurde zuerst das Electrometer successive mit 1, 2, 3, ... Pt-Zn-Elementen in destillirtem Wasser verbunden, während der entgegengesetzte Pol zur Erde abgeleitet war (zur Isolirung waren die Elemente in Paraffin eingelassen) und gleichzeitig die Angaben des Instrumentes beobachtet. Man erhielt die folgenden Resultate im Laufe mehrerer Tage, also zu ganz verschiedenen Zeiten.

Zahl d. Elem.	Nullp.	Ausschlag.	Abl.	Zahl d. Elem.	Nullp.	Ausschlag.	Abl.
1	845	864,5	19,5	3	848	908	60,0
1	849	869	20,0	4	849	929	80,0
1	766	786	20,0	5	872	971	99,0
1	856	876	20,0	5	877	978	101,0
2	846	885,5	39,5	6	884	1003	119,0

Innerhalb der stattgehabten Grenzen herrscht also zwischen den abgelesenen Ausschlägen und den Ladungen des Electrometers vollkommene Proportionalität. Nach diesen Versuchen wurde dem Instrumente eine andere Empfindlichkeit gegeben, so dass also die electromotorische Kraft eines solchen Pt-Zn-Elementes zu der des gleich zu erwähnenden Daniells nicht im Verhältnisse der jeweiligen Ausschläge steht. Alle folgenden Beobachtungen wurden jedoch bei vollkommen gleichbleibender Empfindlichkeit des Instrumentes gewonnen, sind also untereinander direct vergleichbar.

Behufs Reduction der späteren Beobachtungen auf die Normaleinheit 1 Daniell wurde zunächst der Ausschlag, den ein solches bewirkt, möglichst genau bestimmt, und zwar nach beiden Seiten, je nachdem der Zn- oder der Cu-Pol mit dem Electrometer in Verbindung war; der zweite Pol war stets zur Erde abgeleitet. Das Element war aus drei durch Heber miteinander communicirenden Gefässen, deren mittelstes destillirtes Wasser enthielt, gebildet, das Zink stand in verdünnter Schwefelsäure.

Je nach der Verbindung der Pole ergaben sich die folgenden Resultate:

Cu - Electrometer. Zn - Erde.		Zn - Electrometer. Cu - Erde.	
<i>Nullp</i> = 82	} <i>Abk</i> = 35	<i>Np</i> = 787	} <i>Ab</i> = 35
<i>Ausschl</i> = 47		<i>Aus</i> = 822	
<i>Np</i> = 84	} <i>Ab</i> = 35	<i>Np</i> = 790	} <i>Ab</i> = 35
<i>Aus</i> = 49		<i>Aus</i> = 825	
<i>Np</i> = 98	} <i>Ab</i> = 34	<i>Np</i> = 793	} <i>Ab</i> = 34
<i>Aus</i> = 62		<i>Aus</i> = 827	
<i>Np</i> = 99	} <i>Ab</i> = 35	<i>Np</i> = 795	} <i>Ab</i> = 34
<i>Aus</i> = 64		<i>Aus</i> = 829	
<i>Np</i> = 100	} <i>Ab</i> = 35	<i>Np</i> = 800	} <i>Ab</i> = 35
<i>Aus</i> = 65		<i>Aus</i> = 835	
<i>Np</i> = 734	} <i>Ab</i> = 35	<i>Np</i> = 35	} <i>Ab</i> = 35
<i>Aus</i> = 699		<i>Aus</i> = 70	

Man erhält also nach beiden Seiten gut übereinstimmende Ausschläge, eine Bedingung, die erfüllt sein muss, wenn das Instrument richtig justirt, d. h. das schwingende Biscuit wirklich symmetrisch zu den Quadranten gestellt ist. Eine electromotorische Kraft gleich 1 Daniell bewirkt somit einen Ausschlag von 35 Scalentheilen.

Meine bisherigen Untersuchungen über Polarisation, deren Resultate zum grössten Theile einer späteren Publication vorbehalten bleiben müssen, haben ergeben, dass es zwei Umstände sind, die, wenn nicht berücksichtigt, auf das beobachtete Maximum der Polarisation von grösstem Einfluss sind. Der erste Umstand ist jene Erscheinung, welcher Helmholtz den Namen der electrolytischen Convection beilegte. Es reducirt sich dadurch die bei der Electrolyse des Wassers in diesem Falle zu leistende Arbeit auf ein Minimum, da, im Falle das Wasser z. B. Sauerstoff enthält, der electrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff sich mit dem gelösten Sauerstoff wieder zu Wasser oxydirt, die schliesslich geleistete Arbeit also nichts weiter als eine andere Vertheilung des im Wasser freien Sauerstoffes ist, eine Arbeitsleistung von minimalem Werthe. Die Polarisation der Electroden während des durch electrolytische Convection unterhaltenen Stromes muss jedenfalls kleiner sein als die electromotorische Kraft des primären Stromes, was jedoch nicht mehr der Fall ist, wie die folgenden Versuche zeigen sollen, sobald das Wasser vollkommen gasfrei und somit keine electrolytische Convection vorhanden.

Die ohne Rücksicht auf diese Erscheinung angestellten Versuche können keine übereinstimmenden Resultate liefern, zunächst allerdings nur in Bezug auf die Polarisation, die von Strömen erregt wird, welche noch keine dauernde Wasserzersetzung hervorzurufen im Stande sind, deren electromotorische Kraft unterhalb etwa 1,5 Daniell liegt; allein es ist ausser Frage, dass auch beim Durchgang stärkerer Ströme diese Erscheinung noch eine Rolle spielt. Man darf ferner dabei nicht übersehen, dass die electrolytische Convection, die also stets verbun-

den ist mit einer Verminderung der Polarisation, offenbar um so intensiver auftritt, je grösser die Electrodenfläche ist, denn um so geringer wird ja die Dichtigkeit der an einem Punkte derselben ausgeschiedenen Gasmenge. Verwendet man als solche z. B. Wollaston'sche Spitzen, so dass schon bei einem geringen Strome der Wasserstoff mit relativ grosser Dichtigkeit abgelagert wird, so ist klar, dass zwar im ersten Momente des Stromschlusses in sauerstoffhaltigem Wasser electrolytische Convection eintreten muss, allein dieselbe wird in dem Maasse verschwinden, als der Sauerstoffvorrath in der Umgebung der Wasserstoff-electrode verbraucht wird. Erfolgt nun die Abscheidung des Wasserstoffes rascher als die äquivalente Menge Sauerstoffes durch Diffusion in der Flüssigkeit zugeführt wird, so muss die electrolytische Convection binnen kurzem ganz verschwinden und die Polarisation auf ihren wirklichen Werth steigen.

Da nun bei den Untersuchungen über Polarisation Electroden von sehr verschiedener Form angewendet wurden, so ist klar, dass die Resultate derselben in nicht zu grosser Uebereinstimmung stehen können.

Man könnte also, insolange man nicht mit vollkommen gasfreien Flüssigkeiten arbeitet, eine richtige Bestimmung der Polarisation nur dann erwarten, wenn man Ströme anwendet, deren Dichtigkeit hinreicht, auf die eben besprochene Weise die electrolytische Convection zu annulliren, wie zunächst z. B. bei Anwendung von Strömen, die eine lebhaft sichtbare Wasserzersetzung hervorrufen, wie sie ja meistens angewendet wurden, um das sogenannte Maximum der Polarisation zu bestimmen.

Allein während bei Anwendung nur schwacher Ströme der Werth der Polarisation durch die electrolytische Convection herabgedrückt wird, tritt unter diesen Umständen eine Erscheinung auf, die danach angethan ist, den Werth der Polarisation (des Maximums) in die Höhe zu rücken. Es sind dies die sogenannten secundären chemischen Processe, z. B. die bei grösseren Stromdichtigkeiten auftre-

tende Bildung des Wasserstoffsuperoxydes. Hierdurch können die von den verschiedenen Autoren mitgetheilten Werthe nicht unwesentliche Differenzen aufweisen, da die Versuchsbedingungen, unter welchen dieselben arbeiteten, keineswegs identisch waren. Auch das Absinken des Polarisationsmaximums bei höheren Temperaturen ist auf eine verminderte Bildung des Wasserstoffsuperoxydes zurückzuführen.

Ich beginne mit der Mittheilung derjenigen Versuche, die in vollkommen gasfreiem Wasser ausgeführt wurden, die also frei sind von electrolytischer Convection; dagegen ist es mir bisher nicht gelungen, den Einfluss der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei Anwendung von Platinelectroden völlig zu beseitigen. Die nachfolgenden Beobachtungen stehen daher sämmtlich unter diesem Einflusse, der übrigens nur insofern von Belang ist, als es sich um den Werth des Polarisationsmaximums handelt.

I. Electroden Wollaston'sche Spitzen von feinstem Platindrahte, in destillirtem, ausgekochtem und evacuirtem Wasser.¹⁾

Primärer Strom.		Polarisation.		Primärer Strom.		Polarisation.	
Abl.	El. Kr.	Abl.	El. Kr.	Abl.	El. Kr.	Abl.	El. Kr.
1	0,03	1	0,03	54	1,54	53,5	1,53
7	0,20	7	0,20	68	1,94	67,5	1,90
13	0,37	12,5	0,36	74	2,11	70	2,00
15	0,43	15	0,43	81	2,31	71	2,03
21	0,60	21	0,60	89	2,54	71	2,03
31,5	0,90	32	0,91	108	3,09	71	2,03
36	1,03	36	1,03	141	4,03	71	2,03
45	1,28	45	1,28				

Hiernach steigt bei allmählich anwachsender electromotorischer Kraft des primären Stromes die electromo-

1) Die erste und dritte Columne der folgenden Tabellen enthalten die abgelesenen Ablenkungen, die zweite und vierte dieselben reducirt auf 1 Daniell als Einheit der electromotorischen Kraft.

torische Kraft der Polarisation in dem Maasse, dass sie bis zu einem gewissen Momente jederzeit gleich ist der des primären Stromes; sobald der primäre Strom die electromotorische Kraft = 2,03 Daniell erreicht, trägt eine weitere Steigerung derselben nicht mehr zur Vermehrung der Polarisation bei. Dies ist zugleich der Punkt, bei welchem sichtbare Zersetzung des Wassers beginnt.

II. Eine nach mehreren Tagen mit demselben Apparat ausgeführte Wiederholung ergab die folgenden Resultate:

Primärer Strom.		Polarisation.		Primärer Strom.		Polarisation.	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
5	0,14	5	0,14	47	1,34	48	1,37
10	0,28	10	0,28	53	1,51	53	1,51
16	0,46	16	0,46	62	1,77	62	1,77
20	0,56	20,5	0,57	68	1,94	68	1,94
26	0,74	26	0,74	73	2,09	71	2,03
33,5	0,96	34	0,97	70	2,29	71,5	2,04
40	1,14	39,5	1,13	135	3,86	71	2,03
				159	4,54	71,5	2,04

Diese Reihe ist mit der vorhergehenden vollkommen übereinstimmend, auch hier steigt die Polarisation linear mit dem primären Strome an bis zu dem Maximalwerthe (2,03 D.), um von da ab constant zu bleiben.

III. Lufthaltiges, mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser; Wollaston'sche Spitzen.

Primärer Strom.		Polarisation.		Primärer Strom.		Polarisation.	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
10	0,28	10	0,28	60	1,71	56	1,80
17	0,49	17	0,49	68	1,94	56,5	1,61
25	0,71	24,5	0,70	95	2,71	56	1,60
38	1,09	38	1,09	124	3,54	56	1,60
47	1,34	47	1,34				

Das Maximum der Polarisation liegt hier somit bei 1,60 D., also tiefer als früher; dass hierbei keine electrolytische Convection bemerkbar, selbst wenn das angesäuerte Wasser während den Versuchen mit Luft in Berührung ist, erhellt daraus, dass bis zum Eintritte des Maximums die Werthe für den primären und den Polarisationsstrom vollkommen gleich sind.

Den Einfluss grösserer Stromstärken auf die durch Bildung des Wasserstoffsuperoxydes bedingte Lage des Polarisationsmaximums ergibt die folgende Beobachtung. Dasselbe Voltameter wie in III wurde successive mit den Strömen von 1—12 grossen Smee'schen Elementen beschickt.

IV.

Primärer Strom.	Polarisation.		Primärer Strom.	Polarisation.	
	Ablenkung	D = 1		Ablenkung	D = 1
1 Smee (37) ¹⁾	37	1,06	7 Smee	67	1,91
2 „ (73)	58	1,66	8 „	69	1,97
3 „ (111)	60	1,71	9 „	71	2,03
4 „	62	1,77	10 „	72	2,06
5 „	63	1,80	11 „	72	2,06
6 „	65	1,86	12 „	72	2,06

Bei Anwendung von nur 1 Smee'schen Elemente ist somit die Polarisation gleich dem primären Strome; bei 2 Elementen bleibt sie schon beträchtlich hinter demselben zurück, offenbar weil das normale Maximum schon erreicht ist, das nach III bei 1,60 läge. Allein während bei III unter Anwendung noch höherer electromotorischer Kräfte des primären Stromes das Maximum seinen Werth nicht mehr ändert, sieht man bei IV mit wachsender Zahl der Elemente dasselbe noch langsam in die Höhe rücken. Dabei ist nun nicht zu übersehen, dass bei III infolge des sehr grossen inneren Widerstandes der Noë'schen

1) Die eingeklammerten Zahlen sind gleichzeitig beobachtete Electrometerablenkungen und dienen zum Vergleich mit den übrigen Beobachtungen.

Säule eine weitere Einschaltung von Elementen die Intensität des Stromes so gut wie gar nicht mehr steigerte, wogegen bei IV dieselbe nahezu proportional mit der Elementenzahl wächst. Da nun die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes durch grössere Stromstärken wesentlich gefördert

wird, so stimmt dies vollkommen mit der Ansicht überein, dass das allmähliche Anwachsen des Maximums bis zu einem schliesslichen Werthe von 2,06 D. durch eine ebenso successive fortschreitende Bildung des Wasserstoffsuperoxydes bedingt wird.

In nicht angesäuertem Wasser zwischen Platinspitzen scheint diese Bildung viel schneller vor sich zu gehen, da bei den Beobachtungen I und II die Polarisation sofort bis zum Werthe 2,03 D. ansteigt — also fast genau demselben Werth wie hier — um auf denselben constant zu bleiben.

In Fig. 2 sind die Beobachtungen I, III und IV graphisch dargestellt; als Abscissen sind die electromotorischen Kräfte des primären Stromes, als Ordinaten die der zugehörigen Polarisation aufgetragen. Der Einfluss der Ansäuerung des Wassers einerseits (I, III) und der Vermehrung der Intensität des primären Stromes (III, IV) anderseits auf den Verlauf der Polarisation und dessen schliessliches Maximum ist hieraus klar ersichtlich.

Bei Anwendung von Platinblechen als Electroden ändert sich der Verlauf der ganzen Erscheinung nicht wesentlich, nur ist es dann zur Vermeidung der electrolytischen Convection nöthig, mit möglichster Sorgfalt die Evacuation des Wassers auszuführen.

Der folgende Versuch bezieht sich auf destillirtes und evacuirtes Wasser zwischen Platten als Electroden.

Fig. 2.

V.

Primärer Strom.		Polarisation.		Primärer Strom.		Polarisation.	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
16	0,46	17	0,49	68	1,94	59	1,69
25	0,71	25	0,71	76	2,17	60	1,71
38	1,09	38	1,09	83	2,37	59,5	1,70
49	1,40	48,5	1,39	97	2,77	60	1,71
57	1,63	57	1,63	120	3,43	60	1,17
64	1,83	60	1,71	148	4,23	60	1,17

Von electrolytischer Convection ist also bei guter Evacuation des Wassers nichts zu bemerken. Dass das Maximum hier tiefer liegt als in den vorhergehenden Beobachtungsreihen, ist wohl nur wieder auf eine geringere Bildung des Wasserstoffsuperoxydes infolge der geringeren Stromdichtigkeit an den Electroden zu schreiben.

Nach mehreren Tagen war das Wasser des Voltameters lufthaltig geworden und zeigte electrolytische Convection; auf's Neue evacuirt ergab es mit V identische Resultate:

VI.

Primärer Strom.		Polarisation.		Primärer Strom.		Polarisation.	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
15	0,43	15	0,43	80	2,29	60	1,71
38	1,09	37	1,06	108	3,09	60	1,71
57	1,63	57	1,03	140	4,00	60	1,71

Die folgenden Versuche zeigen den grossen Einfluss der electrolytischen Convection auf den Gang der Polarisation. Das destillirte Wasser war zuerst evacuirt und dann mit Luft einige Minuten geschüttelt und wurde zwischen blanken Platinplatten electrolysirt.

VII.

Primärer Strom.		Polarisation.		Primärer Strom.		Polarisation.	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
20	0,56	20	0,56	58	1,66	50	1,43
34	0,97	34	0,97	62	1,77	50	1,43
47	1,34	42	1,20	115	3,29	50	1,43

Hier bleibt bis zu einer Spannung von 0,97 D. Gleichheit zwischen beiden Strömen bestehen; aber schon bei Spannungen unter 1,34 D. wird das Zurückbleiben des Polarisationsstromes deutlich bemerkbar, es geht also schon bei so niedriger Spannung des primären Stromes ein Theil desselben durch das Wasser — der sich auch galvanometrisch und electrometrisch nachweisen lässt — was eben das Vorhandensein der electrolytischen Convection klar legt.

In Wasser, welches viele Wochen frei mit der Atmosphäre in Berührung war und viel grössere Quantitäten Sauerstoff absorbirt enthält, bleibt der Polarisationsstrom schon bei den allergeringsten Spannungen hinter dem primären zurück.

Dass durch Kochen allein die Luft dem Wasser nicht ganz entzogen werden kann, erhellt aus der folgenden Beobachtung, die mit demselben Voltameter während heftigen Siedens des Wassers angestellt wurde.

VIII.

Primärer Strom.		Polarisation.		Primärer Strom.		Polarisation.	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
24	0,69	24	0,69	61	1,74	50	1,43
35	1,00	34,5	0,96	90	2,56	50	1,43
52	1,49	42	1,20				

Es zeigt sich hier kein wesentlicher Unterschied mit Beobachtung VII, was erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass ja ganz minimale Spuren freien Sauerstoffs hinreichen, eine beträchtliche electrolytische Convection hervorzurufen, da in destillirtem Wasser ja auch die Menge des electrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffes nur eine äusserst geringe ist.

Noch deutlicher zeigt sich die electrolytische Convection in angesäuertem Wasser zwischen Platinplatten.

IX.

Primärer Strom.		Polarisation.		Primärer Strom.		Polarisation.	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
7	0,20	7	0,20	60	1,71	53	1,51
13	0,37	13	0,37	98	2,80	53	1,51
30	0,86	26	0,74	130	3,71	53	1,51
42	1,20	38	1,09				

Hier ist das Zurückbleiben der Polarisation schon unterhalb des Maximums unverkennbar. Durch Verwendung einer grösseren Anzahl Noë'scher Elemente wird die Intensität des Stromes hier wieder nicht mehr wesentlich gesteigert — da angesäuertes Wasser einen verschwindend kleinen Widerstand im Verhältniss zur Säule darstellt — es bleibt daher das Maximum constant auf 1,51 D. Wendet man aber an Stelle der Noë'schen Säule wieder eine Smee'sche Batterie an, deren Widerstand gering ist, so kann man die bei wachsender Intensität fortschreitende Bildung des Wasserstoffsperoxydes am allmählichen Aufwärtsrücken des Polarisationsmaximums deutlich verfolgen. — Der folgende Versuch gibt ein Beispiel hierfür.

X. Angesäuertes Wasser zwischen Platinplatten.

Primärer Strom.		Polarisation.		Primärer Strom.		Polarisation.	
Anzahl Smees	Ablenkung	D = 1		Anzahl Smees	Ablenkung	D = 1	
1	24	0,69		7	67	1,91	
2	51	1,46		8	67	1,91	
3	56	1,60		9	67	1,91	
4	61	1,74		10	67	1,91	
5	63	1,80		11	67	1,91	
6	64	1,83		12	67	1,91	

Die electrolytische Convection ist hier schon von der ersten Beobachtung ab bemerkbar, da 1 Smee für sich die Ablenkung = 37 und 2 Smees eine solche = 74 hervorrufen würden. Das allmähliche Ansteigen der Polarisation

bis zum Maximum ist in dieser Weise immer nur zu bemerken, wenn der primäre Strom Intensität genug besitzt, um eine lebhafte Zersetzung des Wassers zu unterhalten.

Die bisher mitgetheilten Versuche sind stets mit blankem Platin ausgeführt; die folgenden mit platinirtem Platin erhaltenen Resultate zeigen, dass auch dieser Umstand wenigstens für den Werth des Maximums nicht ohne Einfluss ist.

XI. Platinirte Platinplatten in destillirtem ausgekochtem und evacuirtem Wasser.

Primärer Strom.		Polarisation.		Primärer Strom.		Polarisation.	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
13	0,37	13	0,37	38	1,09	38	1,09
19	0,54	19	0,54	110	3,14	59	1,69
25	0,71	25	0,71	130	3,71	59	1,69

Die electrolytische Convection kann auch bei platinirtem Platin vermieden werden, wie die vorstehende Tabelle zeigt; allein binnen kurzer Zeit nach dem Evacuiren tritt dieselbe doch wieder auf, offenbar infolge davon, dass Luft aus dem Innern des Platins allmählich an die Oberfläche desselben dringt. — Der Werth des Maximums ist fast genau derselbe, wie er mit blankem Platin unter gleichen Umständen gefunden wurde.

XII. Platinirte Platindrähte (0,3 mm Durchmesser) in destillirtem evacuirtem Wasser.

Primärer Strom.		Polarisation.		Primärer Strom.		Polarisation.	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
17	0,49	17	0,49	85	2,43	57	1,63
26	0,74	25,5	0,73	110	3,14	57	1,63
37	1,06	36,5	1,04	145	4,14	57	1,63
38	1,09	38	1,09	6 Smee	7,06	57	1,63
49	1,40	49	1,40				

Diese Beobachtung ist ebenfalls frei von electrolytischer Convection; die Resultate auch für das Maximum stimmen mit der unter XI gefundenen überein. Er-

wähnenswerth ist noch, dass die letzte Beobachtung, mit 6 Smee'schen Elementen ausgeführt, keine Aenderung des Polarisationsmaximums bewirkte.

Zu der folgenden gelegentlichen Beobachtungsreihe über den Einfluss der Temperatur auf den Werth des Polarisationsmaximums wurde das Voltameter mit Platinspitzen und evacuirtem reinem Wasser benutzt, das schon zur Beobachtung I diente. Der primäre Strom wurde von der ganzen Noë'schen Säule, also circa 4 D. geliefert.

XIII.

Temperatur			Temperatur		
Polarisationsmaximum.			Polarisationsmaximum.		
Gr. Celsius.	Ablenkung	D = 1	Gr. Celsius	Ablenkung	D = 1
25	71	2,03	Während der Abkühlung des Voltameters gemessen:		
33	70	2,00			
55	69	1,97			
60	68	1,94			
63	67	1,91			
68	65	1,86	66	67,5	1,90
75	64	1,83	50	70,5	2,01
81	63,5	1,80	43	70,5	2,01
			15	71,5	2,04

Diese Abnahme des Polarisationsmaximums bei höheren Temperaturen ist wohl unzweifelhaft einer geringeren Bildung des Wasserstoffsuperoxydes zuzuschreiben. Die absoluten Werthe stimmen gut mit den von Beetz¹⁾ nach der Compensationsmethode erhaltenen überein.

Aus dem vorstehend mitgetheilten Beobachtungsmateriale erhellt, dass man, um richtige Werthe der Polarisation zu erhalten, vollkommen frei sein muss von electrolytischer Convection. Ist diese Bedingung aber erfüllt, so ist die electromotorische Kraft der Polarisation bei von 0 anwachsender electromotorischer Kraft des primären Stromes immer absolut gleich der letzteren bis zu einem gewissen Punkte, von dem an die Polarisation constant bleibt, unbekümmert um das weitere Wachsen des

1) Pogg. Ann. LXXIX.

primären Stromes. Der Punkt der Constanz ist zugleich der Moment, in dem dauernde Zersetzung des Wassers eintritt. Der Werth dieses Constanzpunktes, oder mit andern Worten des Maximums der Polarisirung wird aber wesentlich bedingt durch eine secundäre electrolytische Erscheinung, die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, die selbst wieder ausserordentlich veränderlich ist mit den Versuchsbedingungen; im allgemeinen scheint dieser Einfluss sich um so mehr geltend zu machen, je grösser die Stromdichtigkeit an den Electroden ist. In diesem letzteren Umstände ist auch unzweifelhaft der Grund zu suchen, warum die Angaben der einzelnen Autoren über den Werth des Polarisationsmaximums so sehr voneinander differiren.

IV. *Untersuchungen über die Höhe der Atmosphäre und die Constitution gasförmiger Weltkörper; von A. Ritter.*

Erste Abtheilung.

§ 1. Indifferenten Gleichgewichtszustand der Atmosphäre.

Wenn an irgendeiner Stelle in der ruhenden Atmosphäre einem Lufttheilchen eine aufsteigende Bewegung mitgetheilt wird, so beginnt dasselbe sich auszudehnen, und infolge dieser Ausdehnung wird die Temperatur desselben sich erniedrigen. Die langsam aufsteigende Bewegung des sich selbst überlassenen Lufttheilchens wird eine gleichförmige sein, wenn bei jeder Lage desselben Auftrieb und Gewicht einander das Gleichgewicht halten. Diese Bedingung wird erfüllt sein, wenn die Temperatur des aufsteigenden Lufttheilchens stets übereinstimmt mit der Temperatur der benachbarten ruhenden Luft.