DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXIV.

I. *Weitere Untersuchungen,
die Electrolyse des Wassers betreffend;
von H. von Helmholtz.*

(Aus den Sitzungsber. d. k. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin, phys.-math. Classe, vom 28. Juli 1888, mitgetheilt vom Hrn. Verf. nebst einem Nachtrage).

Unter dem 10. Mai 1883 habe ich der Academie eine Reihe thermodynamischer Sätze vorgetragen, die sich auf die Zersetzung des Wassers durch galvanische Ströme beziehen. Dieselben führten zu dem für die Lehre von der Polarisirung wichtigen Ergebniss, dass die electrolytische Zersetzung des Wassers durch um so kleinere electromotorische Kräfte würde geschehen können, je kleiner die Mengen der in der Nähe der Electroden aufgelösten Mengen Wasserstoff und Sauerstoff seien; ja dass sogar keine andere untere Grenze als Null für die kleinste electromotorische Kraft bestehe, die vollkommen gasfreies Wasser zersetzen könnte. Allerdings ist dabei zu bemerken, dass die Mengen zu entwickelnden Knallgases für Kräfte, die unter 1,5 Volt. betragen, so ausserordentlich klein werden, dass dieselben in keiner anderen Weise als durch die schwachen Stromreste, die sie unterhalten, wahrgenommen werden können. Ich habe bei der früheren Gelegenheit schon ausgeführt, dass demgemäss auch in Wasser, welches ursprünglich vollkommen gasfrei wäre, jede schwächste electromotorische Kraft im Stande sein würde, einen dauernden electrischen Strom durch die Flüssigkeit zu unterhalten. Denn auch die kleinste Menge der an den Electroden frei und electrisch neutral gewordenen Gase würde durch Diffusion allmählich an die entgegengesetzte Electrode gelangen, diese theilweis depolarisiren und dadurch einen neuen Betrag eines polarisirenden Stromes im Sinne

des Batteriestromes frei machen können. Unvergleichlich stärker freilich müssen chemisch nachweisbare Mengen aufgelösten Sauerstoffs oder Wasserstoffs wirken.

Ich habe mich seitdem vielfach bemüht, experimentell die Grenzen für die kleinsten electromotorischen Kräfte, welche bei gegebenem Drucke des über der Flüssigkeit stehenden Knallgases neues Gas zu entwickeln im Stande sind, festzustellen. Die Versuche erfordern in der Regel sehr lange Zeit, und ich kann sie durchaus noch nicht nach jeder Richtung hin als abgeschlossen betrachten. Indessen kann ich wenigstens Methoden angeben, durch welche sich die erwähnte Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft nachweisen lässt.

Für die hier auszuführenden Messungen der electromotorischen Kräfte der Wasserzersetzung muss ich gleich von vornherein auf eine Fehlerquelle aufmerksam machen, die von früheren Beobachtern und auch zum Theil in meinen eigenen früheren Versuchen nicht immer genügend beachtet ist, und die Ergebnisse von Versuchen, die nur kurze Zeit dauern, erheblich fälschen kann. Enthält nämlich eine Anode von Platina oder auch beide Electroden Wasserstoff oder überhaupt verbrennliche Gase occludirt, sodass der durch den Strom herangeführte Sauerstoff sich mit den Gasen der Anode verbinden kann, so wird eine viel geringere electromotorische Kraft Wasserstoffbläschen an der Kathode frei machen. Am auffallendsten ist dies, wenn die Kathode klein, die Anode aber gross ist. Bei solchen Versuchen scheint alles durch Ausglühen in Flammen gereinigte Platina verbrennliche Gase aus dem Innern der Flamme zu enthalten. Auch wenn ein früherer umgekehrter Strom einen Vorrath von Wasserstoff in den an der jetzigen Anode haftenden Wasserschichten zurückgelassen hat, bringt dies dieselbe Wirkung hervor.

Zu erkennen ist diese Ursache der Gasentwicklung daran, dass dieselbe nicht lange anhält und meist schnell an Stärke abnimmt, wenn man für eine gleichbleibende electromotorische Kraft der Batterie sorgt. Aber es kann Tage lang dauern, ehe der Grenzwert erreicht ist, wo alle wirk-

samen Spuren des occludirten *H* verschwunden sind. In den zu beschreibenden Versuchen, welche meist Wochen und Monate gedauert haben, ist also darauf geachtet worden, dass immer dieselbe Stromrichtung zwischen den Electroden bewahrt wurde, wo kein besonderer Grund vorlag sie zu ändern.

Eine weitere Schwierigkeit bei den Versuchen dieser Art besteht dann darin, dass ganz dieselben Hindernisse der Entwicklung aufgelösten Gases in Gasblasen entgegenstehen, welche sich der Bildung der ersten Dampfblasen bei Siedeverzügen widersetzen. Diese Hindernisse können in Flüssigkeiten von geringem Gasgehalt auffallend gross werden. Eine Zeit lang glaubte ich, dass ich die Grenze der Wasserzersetzung am besten in luftfrei gemachten Flüssigkeitssäulen würde bestimmen können, die unter negativem Druck im oberen Theile eines Barometerrohrs nur durch die Cohäsion der Flüssigkeit getragen würden. Man denke sich ein Heberbarometer, dessen kürzerer Schenkel durch einen Glashahn verschlossen werden kann, während durch die obere Wölbung des langen Schenkels ein eingeschmolzener Platindraht dringt. Es wird etwas durch Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser und Quecksilber in nöthiger Menge eingefüllt. Man lässt das Wasser in das obere Ende des langen Schenkels steigen, stellt das Barometer aufrecht, indem man gleichzeitig den Hahn öffnet. Es bildet sich oben das Vacuum, und das überflüssige Quecksilber fliesst durch den Hahn ab, der danach geschlossen wird. Nun spült man die ganz verschlossene Röhre mit dem Vacuum aus, lässt dann wieder das Wasser in den oberen Theil des langen Schenkels steigen, die Luftblase aber in den kurzen. Dies gelingt, wenn man das Barometer beinahe wagerecht hält, den kurzen Schenkel aber höher liegend als den langen. Dann richtet man es wieder auf, bildet ein neues Vacuum, indem man den Hahn öffnet, und wiederholt dieses Verfahren immer wieder, indem man später auch noch Erwärmungen des ganzen Rohrs bis etwa 40° C. zu Hülfe nimmt. Dadurch gelingt es die Luft immer vollständiger zu entfernen, bis schliesslich das neugebildete Vacuum beim Umlegen des Rohres sich nur noch in ein

winziges Luftbläschen von etwa 0,2 mm Durchmesser zusammenzieht.

Wenn es so weit gekommen ist, lasse man das Rohr in nahehin wagerechter Stellung mit geöffnetem Hahne liegen und abkühlen. Man findet, dass nach einer halben oder ganzen Stunde das Luftbläschen wieder absorbiert ist. Man kann das Rohr dann vorsichtig aufrichten, ohne dass das Quecksilber sinkt. Es wird getragen durch die Adhäsion des Wassers an der oberen Wölbung des Glases, trotz des hier vorhandenen rauhen Platindrahtes, ferner durch die Cohäsion des Wassers, die Adhäsion des Quecksilbers am Wasser und die Cohäsion des Quecksilbers. Der negative Druck im Wasser betrug dabei zunächst etwa 8 bis 10 cm Quecksilber. So weit sind diese Erscheinungen schon länger bekannt. Neu aber ist, wie ich glaube, dass man nun die geöffnete Spitze des kurzen Schenkels durch einen Schlauch mit einer Luftpumpe verbinden und den ganzen Atmosphärendruck wegnehmen kann, ohne dass die Flüssigkeiten loslassen.¹⁾

Durch die hängende Flüssigkeit kann man alsdann einen electrischen Strom vom Platin zum Quecksilber gehen lassen, der gegen ersteres *O*, gegen letzteres *H* hindrängt. Bei allmählicher Verstärkung der electromotorischen Kraft kommt man endlich an die Grenze, wo die Flüssigkeitssäule abreißt. Die Ströme, welche ich dazu gebraucht habe, wurden von Calomelzellen, wie ich sie früher beschrieben habe, gegeben. Da die hierbei erregten Wasser zersetzenden Ströme, nachdem die Polarisation sich ausgebildet hat, äusserst schwach sind, reichen diese Zellen dafür vollkommen aus, und indem man solche von verschiedener Concentration der Chlorzinklösung verwendet, in Verbindung mit einer schwächeren Zelle, die statt des Zinks Cadmium enthält, kann man die verschiedensten Abstufungen electromotorischer Kräfte herstellen und diese Wochen lang unverändert halten.

Indessen erhielt ich selbst bei dieser Einrichtung auf-

1) Ich habe diesen Versuch in meinen Vorlesungen der letzten beiden Winter und auch der hiesigen Physikalischen Gesellschaft in ihrer Sitzung vom 4. Februar 1887 gezeigt.

fallend hohe und schwankende electromotorische Kräfte, die bis zu 2 Volt. betrug, während ich in früheren Fällen schon bei erheblich geringeren Kräften Wasserzersetzung beobachtet hatte. Wir werden letzteres auch in den definitiven Versuchen bestätigt finden. Es ist aber diese Methode besonders geeignet, um zu zeigen, wie gross der Widerstand gegen die erste Blasenbildung werden kann.

Bei anderen weiteren Zersetzungszellen, die mit zwei Platinelectroden versehen am oberen Ende eines Barometerrohrs sassen und in verschiedenen Graden der Luftverdünnung untersucht wurden, zeigte sich regelmässig, dass bei langsamer Abschwächung der electromotorischen Kraft der Batterie die Glasbläschen sich nur noch an einzelnen, zuletzt nur noch an einer bestimmten Stelle der Platindrähte entwickelten, die Tage lang unverändert blieb. Wenn aber bei weiterer Schwächung der electromotorischen Kraft die Gas-Entwicklung auch nur wenige Minuten aufgehört hatte, so trat sie bei der Rückkehr zu demjenigen Werthe der Kraft, der eben noch Gasblasen hatte aufsteigen machen, nicht wieder ein. Man musste vielmehr zu erheblich höheren Werthen übergehen, ehe sich neue Blasen bildeten. Dann konnte man wieder langsam herabgehen bis zu den früheren Graden. Schnell durfte man dies nicht thun; es musste die durch die stärkere Wasserstoffansammlung bedingte electromotorische Gegenkraft Zeit haben abzunehmen, was nur langsam durch Diffusion des Wasserstoffs geschehen konnte, sonst stockte die Gasentwicklung und hörte infolge dessen wieder ganz auf.

Durch diese Versuche zeigt sich deutlich, wie wenig darauf zu rechnen ist, dass man durch das Aufsteigen der Gasblasen die Grenzen der Wasserzersetzung erkennen könne.

Ich habe deshalb einen anderen Weg eingeschlagen, der mich schliesslich zu folgender Methode geführt hat. Die Wasserzersetzung geschieht in einer Zelle am oberen Ende eines Barometers, welches zugleich eine Nebenröhre hat, die als Sprengel'sche Quecksilberpumpe das angesammelte Gas immer wieder fortschaffen kann. Der Apparat dazu ist in umstehender Figur in ein Zehntel natürlicher Grösse abge-

bildet. Darin ist $abcd$ das Barometerrohr, dessen offener Schenkel bei b durch einen Glashahn geschlossen werden kann, dg ist eine engere Nebenröhre (2 mm innerer Durchmesser), die als Quecksilberpumpe dient, bei e und f ist die

aus zwei Glaskugeln bestehende Zersetzungszelle. Die obere e ist kleiner; die untere grössere hat zwei Platindrähte pp als Electroden. Man füllt zuerst das mit 1 Proc. Schwefelsäure angesäuerte Wasser in die Kugeln ein, stellt dann den Apparat aufrecht und giesst Quecksilber durch den Trichter bei a ein; sobald dies bis zur Höhe der Oeffnung d in beiden Schenkeln gestiegen ist, fängt es an, durch die Röhre dg abzufließen, und nimmt die Luft aus dem Raum de mit. Gleichzeitig entwickelt sich die im Wasser aufgelöste Luft in allmählich seltener und grösser werdenden Blasen, die das überschüssige Wasser hinauswerfen, sodass es gleichfalls durch die Röhre dg abfliesst. Da hierbei die Röhre nass wird, und auch später noch immer die abgesogenen Wasserdämpfe sich dort verdichten, so muss diese Röhre verhältnissmässig eng sein, damit die Quecksilbertropfen trotz der geringen Capillarspannung ihrer nassen Oberfläche die zwischen ihnen gefangene Flüssigkeit und Luft nicht zu leicht wieder aufsteigen lassen. Bei höheren Graden der Verdünnung steigen die sehr winzigen Luftbläschen allerdings

vielmals wieder auf, bis sich mehrere von ihnen zu einer grösseren Blase vereinigt haben, die dann das Quecksilber nicht mehr durchbrechen kann und ausgeworfen wird. In den oberen Raum können sie nicht zurück, da der Quecksilberverschluss

bei *d* sich nur in den Momenten, wo schnelles Abströmen beginnt, gegen die in dem strömenden Quecksilberfaden neu entstehende Lücke öffnet und am Schlusse der abwärts gerichteten Bewegung des Fadens, wenn das Aufsteigen einzelner Luftbläschen und Wassertropfen beginnt, schon wieder geschlossen ist.

Ich hatte nach früheren Erfahrungen lange gezweifelt, dass eine innen nasse Sprengel'sche Pumpe arbeiten würde, aber bei hinreichend engem Rohr geht es recht gut.

Die flache Wölbung der Kugel *f* an ihrer oberen Seite muss im Stande sein, eine Luftblase festzuhalten, ohne dass diese durch das Verbindungsrohr nach *e* aufsteigt. Wenn neues Gas in der Flüssigkeit von *f* gebildet wird, diffundirt dies allmählich in diese Luftblase hinein, die nur den Druck der kleinen über ihr stehenden Wassersäule (in meinem Apparat zuletzt 10 mm) zu tragen hat. Die Blase in *f* wird dadurch allmählich grösser, und zwar nimmt das Knallgas unter diesen Umständen einen mehr als 1000 mal grösseren Raum ein, als unter atmosphärischem Druck, sodass höchst minimale Mengen, die im Laufe eines Tages angesammelt sind, ihre Anwesenheit verrathen. Den Durchmesser der Blase habe ich mit einem oben angelegten Millimetermaassstabe gemessen, um Gleichbleiben derselben oder Vergrösserung zu erkennen.

Wird die Blase zu gross, so lässt man einen Theil derselben, indem man den Apparat neigt, nach *e* aufsteigen. Hierbei ist zu bemerken, dass der kurze schräge Arm der Röhre bei *e* nicht wie in der Zeichnung nach links, sondern nach vorn gewendet ist, was dort nicht dargestellt werden konnte, sodass, wenn man nach Verschluss des Hahnes *b* das obere Ende des Apparates vornüber neigt, die Luftblase aufsteigen kann.

Es wurde jeden Tag eine genügende Quantität Quecksilber durch den Apparat gegossen, sodass das in den Raum oberhalb *d* diffundirte Gas immer wieder entfernt wurde, und der Apparat dauernd in demselben evacuirten Zustande blieb.

Zur Erzeugung des Stromes brauchte ich drei Eisenchloridlösung-Kohle-Elemente. Der Widerstand ihrer Schliessung

betrug 3000 Quecksilbereinheiten, gegen welche ihr eigener Widerstand von etwa 75 Einheiten klein genug war, dass dessen kleine Schwankungen nicht in Betracht kamen. Die Elemente blieben ohne Unterbrechung so geschlossen, um sie in möglichst constantem Zustande zu halten; dabei nimmt ihre electromotorische Kraft sehr langsam ab. Jeden Tag wurde die Stärke des von ihnen in diesem Widerstande erregten Stromes mit dem eines übrigens unberührt und ungeschlossen dastehenden verschlossenen Calomelementes verglichen und danach die Länge des Widerstandes berechnet, die man zwischen den zur Zelle führenden Drähten lassen musste, um die gewünschte electromotorische Kraft in dieser zu erhalten. Diese Kraft machte ich von Tag zu Tag in kleinen Stufen kleiner, um die Grenze zu finden. Der durch die Zelle gehende Convectionsstrom war in diesen Fällen so schwach, dass er keinen in Betracht kommenden Abzug an der electromotorischen Kraft hervorbrachte.

Die Calomelzelle war im Laufe der Zeit mehrere mal mit einem Strome, dessen electrolytisches Silberäquivalent bestimmt wurde, compensirt worden und dadurch auf Volts reducirt. Ihr Werth war 1,034 Volts.

Die Grenze für die Gasentwicklung fand ich zwischen 1,64 und 1,63 Volts für einen Druck des Knallgases von 10 mm Wasser. Wenn man in einem Raume von constanter Temperatur arbeiten kann, wird sich die Bestimmung noch genauer machen lassen. Da die Werthe der electromotorischen Kräfte der verschiedenen Flüssigkeitszellen nicht gleichmässig mit der Temperatur sich änderten, und Steigerung der letzteren auch ein wenig aufgelöstes Gas aus der Flüssigkeit frei machen musste, konnten kleine Schwankungen in den Werthen entstehen.

Um die Thatsache zu constatiren, dass die zur Zersetzung nöthige electromotorische Kraft vom Druck des Knallgases abhängig ist, wurde neben der bisher beschriebenen barometrischen Zelle eine ältere, ähnlich construirte eingeschaltet, die nur eine abweichende Form des Gefässes und keinen Hahn hatte. Diese war ursprünglich leer gepumpt gewesen; dann war darin Knallgas bis zu atmosphärischem Druck

entwickelt worden, sodass das Quecksilber in den beiden Schenkeln des Barometers nahehin gleich hoch stand, natürlich etwas wechselnd nach Luftdruck und Temperatur. Diese konnte neben der evacuirten Zelle gleichzeitig eingeschaltet werden, aber so, dass ihre Ableitungsstellen an dem Draht von 3000 Quecksilbereinheiten einen etwas grösseren Widerstand des Batteriekreises zwischen sich fassten, als die der anderen Zelle. Gegenseitige Störung der beiden Zweigleitungen war dabei nicht zu fürchten, wenigstens nicht für die bisher erreichten Genauigkeitsgrenzen, da die beiden Zellen im polarisirten Zustande, wie wir gleich nachher noch besprechen werden, nur sehr unbedeutende Theile des Batteriestromes in sich ableiten und deshalb die Potentialwerthe der verschiedenen Theile seiner Leitung nicht merklich verändern. Der Stand der beiden Quecksilberkuppen wurde jeden Tag mit dem Kathetometer abgelesen und der Druck des Gases im oberen Raume der Zelle mit Correction wegen des Wasserdampfdruckes berechnet. Es fand sich, dass dieser Druck bei 1,79 Volts noch nicht zunahm, wohl aber bei 1,82. Um genauere Bestimmungen zwischen diesen Grenzen zu erlangen, wird die Methode etwas geändert werden müssen, sodass man die Temperatur besser beherrschen kann.

Da es sich hier zunächst darum handelt, die untere Grenze des Druckes festzustellen, bei welchem keine Zersetzung mehr erfolgte, so ist es sicherer, hier nicht die oben angenommene Grenze 1,79 zu nehmen, welche dem Anfangszustande der Werthe unmittelbar nach der täglichen Regelung der electromotorischen Kraft entspricht, sondern dem Endzustand, wie er am anderen Tage bei neuer Vergleichung mit dem Calomelelement sich ergab. Dann müssen wir auf 1,78 oder selbst 1,775 herabgehen.

Ferner kommt in Betracht, dass ein Theil der electromotorischen Kraft den Potentialunterschieden entspricht, die der Strom in den Widerständen hervorruft. In der luftleeren Zelle war der Strom nach hergestellter Polarisation so klein, dass er etwa nur ein Hunderttheil des durch die nicht evacuirte Zelle fliessenden Convectionsstromes ausmachte. Dieser letztere grössere Strom betrug $\frac{1}{57021}$ eines Ampère und durch-

lief in der Batterie etwa 75 Ohm, in der Zelle, deren Widerstand aus Dimension und Entfernung ihrer Drähte und dem Leitungsvermögen der Schwefelsäure annähernd berechnet wurde, etwa 25 Ohm, ausserdem einen wechselnden Theil der grossen Widerstandsscala, der nicht über 100 Ohm betragen hat. Dies ergibt im günstigsten Falle einen Aufwand von 0,0035 Volt, der von der electromotorischen Kraft als verbraucht für Ueberwindung des Widerstandes abzuziehen ist.

Endlich ist zu bemerken, dass zwar die mit Gas von 742 mm gefüllte Zelle lange nicht so leicht Zunahme und Abnahme des Gases anzeigt, wie die evacuirte, wo die Gasvolumina fast 1000 mal grösser sind. Andererseits musste ein Ueberschuss von 0,01 Volt bei dem geringen Widerstande von höchstens 200 Ohm in dem Kreise dieser Zelle in 24 Stunden 6,7 ccm Gas ergeben, was in der Barometerröhre von 5 mm innerem Durchmesser nicht hätte übersehen werden können, sodass ein in Betracht kommender Fehler in dieser Richtung nicht gemacht sein kann.

Für den Einfluss des Druckes auf die electromotorische Kraft habe ich (Vortrag vom 31. Mai 1883. p. 660. Gl. (3c)) folgenden Ausdruck entwickelt:

$$A = A_0 + 10^{-7} \cdot \eta \cdot \vartheta \left\{ R_h \frac{2\alpha_h}{2\alpha_h + \alpha_0} \log \left(\frac{p_h}{p_a} \right) + R_0 \cdot \frac{\alpha_0}{2\alpha_h + \alpha_0} \log \left(\frac{p_0}{p_a} \right) \right\}.$$

Darin ist p_a atmosphärischer Druck, p_h und p_0 sind die Drucke des über der Flüssigkeit stehenden H und O ; α_h und α_0 sind die Atomgewichte derselben Elemente; ϑ die absolute Temperatur nach Centigraden gezählt.

$$R_h = \frac{p_h \cdot v_h}{\vartheta} = 41\,461\,000 \cdot \frac{\text{cm}^2 \cdot \text{g}}{\text{sec}^2},$$

wo v_h das Volumen von 1 g. H ; R_0 die entsprechende Constante für O , und η die Menge des von einem Ampère in einer Secunde zersetzten Wassers:

$$\eta = 0,000\,093\,19$$

nach den letzten Bestimmungen von Hrn. F. Kohlrausch.

Wenn reines Knallgas über der Flüssigkeit steht, wie in unseren Versuchen, und wir dessen Druck mit p bezeichnen:

$$p = p_h + p_0,$$

wird der mit dem Druck wechselnde Theil der electromotorischen Kraft:

$$A_1 - A_2 = \frac{1}{8} \cdot 10^{-7} \cdot \eta \cdot \vartheta \cdot R_4 \cdot \log \left(\frac{p_1}{p_2} \right) = 0,018868 \cdot \log \text{nat.} \left(\frac{p_1}{p_2} \right).$$

Der Druck in der evacuirten Röhre betrug im Mittel 10 mm Wasser, in der anderen, corrigirt für den Wasserdampfdruck, 742 mm Quecksilber. Für dieses Verhältniss der Drucke ergibt unsere Formel einen Unterschied der electromotorischen Kraft von 0,1305 Volts. Wir hatten 1,64 Volts für letzte Reste der Gasentwicklung und sollten daraus schliessen, dass in der anderen Zelle die Entwicklung bei 1,77 ihre Grenze haben würde. Dies entspricht auch dem oben unter Berücksichtigung der Correctionen gegebenen Ergebniss der Versuche innerhalb der bisher erreichten Grenzen der Genauigkeit.

Die Bestimmung der Grenze für den höheren Knallgasdruck hoffe ich noch wesentlich verfeinern zu können, und auch die Beobachtungen von der Asymmetrie der Electroden frei zu machen, die nicht ganz ohne Einfluss ist und in geblasenen Glaszellen nicht ganz vermieden werden kann.

Wenn wir zu noch grösseren Drucken übergehen wollten, so müssten wir den Druck von einer Atmosphäre wieder in demselben Verhältniss, nämlich auf mehr als 1000 Atmosphären steigern, um eine Erhöhung der electromotorischen Kraft um dieselbe Differenz von 0,16 Volt zu erhalten, d. h. um sie von 1,79 auf 1,95 Volt zu vergrössern. Das wird aber nicht angehen, da schon Hr. W. Siemens gefunden hat, dass bei einer gewissen Höhe des Druckes das Knallgas sich spontan entzündet.

Dazu kommt, dass je grösser der Druck, desto grösser auch die Beladung der Flüssigkeit mit gelösten Gasen wird. Desto höher steigen die Convectionsströme, die einen immer grösseren Theil des Stromes ohne electrolytische Zersetzung entladen.¹⁾

1) S. Werner Siemens gesammelte Abhandlungen und Vorträge. p. 445. Anmerkung, wo ein Strom von 3 bis 4 Daniells aufhörte, Zersetzung zu geben, wenn der Druck sehr gross wurde. Bei 10 Daniells entzündete das Knallgas sich wiederholt.

Dadurch werden bei den Messungen die Widerstände in den Zellen immer einflussreicher, und die Wärmeentwicklung in ihnen immer störender. Ich habe deshalb vorgezogen, mich auf die hier gebrauchten sehr schwachen Ströme zu beschränken und mit niedrigen Drucken zu arbeiten.

Nachträglicher Zusatz vom Juni 1888. — Das Vorstehende lässt erkennen, dass die electromotorische Gegenkraft von Zellen, die Gase entwickeln, um so höher steigt, je schwerer die Entwicklung der Gasbläschen zu Stande kommt. Desto grössere Mengen der aufgelösten Gase können sich nämlich in den den Electroden nächstgelegenen Wasserschichten ansammeln. Dass Fortspülen dieser Schichten zeitweilig die Polarisatıon beseitigt und stärkere Ströme auftreten lässt, ist bekannt. Ich glaube nun, dass man die altbekannte Thatsache, wonach die electromotorische Kraft eines Zink-Platin-Paares in verdünnter Schwefelsäure dauernd höher ist, als die eines Zink-Kupfer-Paares in derselben Flüssigkeit, darauf zurückführen kann. Diese Thatsache erschien immer als ein Paradoxon dem Gesetz von der Constanz der Energie gegenüber. Wenn man aber annimmt, dass sich Wasserstoffblasen leichter an Platina als an positiveren Metallen entwickeln, so würde sich die Thatsache erklären. Es wirkt freilich der gleiche chemische Process in beiden Zellen; in beiden tritt Zink in die Lösung und eine äquivalente Menge Wasserstoff entwickelt sich dafür. Aber das Kupfer würde von einer viel stärker mit Wasserstoff überladenen Flüssigkeit umgeben sein, als das Platina, und nach der thermochemischen Theorie, aus der die Gleichung auf p. 473 hergeleitet ist, ergibt sich, dass Neuausscheidung von Wasserstoff in eine schon viel Wasserstoff haltende Flüssigkeit hinein mehr chemische Arbeit erfordert, als in eine andere, die nur Spuren des genannten Gases enthält.

Die Arbeit, welche die chemischen Kräfte dabei leisten sollten, und die in einem Zinkplatinelement oder auch wohl in einem Smee-Element ziemlich vollständig in Form des electrischen Stromes gewonnen werden kann, muss zum grossen

Theile dabei nach anderer Richtung verwendet werden, und zwar ist in dieser Beziehung Folgendes zu beachten.

Wenn über einer mit Gas unter bestimmtem Drucke gesättigten Flüssigkeit das absorbirte Gas unter gleichem Drucke steht, herrscht Gleichgewicht der molecularen Arbeitskräfte zwischen beiden. Wird der Druck des freien Gases allmählich vermindert, so entwickelt sich langsam Gas aus der Flüssigkeit, und es würde bei constant gehaltener Temperatur das Aequivalent des geänderten Vorrathes freier Energie in der Arbeit des Gasdruckes wieder gewonnen werden können; ebenso in einer electrolytischen Flüssigkeit, aus der die Gasbläschen wirklich in dem Momente frei würden, wo die Flüssigkeitsschicht an der Electrode so weit gesättigt ist, als sie unter dem Drucke, den das entwickelte Gas zu überwinden hat, gesättigt werden kann. Wenn sie aber stärker gesättigt ist, geht ein Theil der freien Arbeit, welchen das entwickelte Gas gegen höheren Druck hätte leisten können, verloren und kann nur in Form von Wärme wieder erscheinen. Diese Wärme wird sich in der Flüssigkeit finden. In der That zeigen die bisher ausgeführten calorimetrischen Versuche mit *H* entwickelnden Zellen, dass das gleiche thermochemische Aequivalent der Wärme immer richtig zum Vorschein kommt. Es würde dies ein Vorgang sein, der einigermaßen dem alten und fraglichen Begriffe des Uebergangswiderstandes entsprechen würde; im Grunde wäre es aber nur ein secundär durch den Strom veranlasster Process, welcher dem Strome die durch die Wasserstoffbeladung der Flüssigkeit versperrte Bahn wieder frei macht.

Dass bei einem solchen Sachverhalt alle die kleinen Modificationen der Oberflächen, welche auf die Entwicklung der Gasblasen Einfluss haben, sich in unregelmässigster Weise geltend machen, dass Umrühren der Flüssigkeit, theils durch eine äussere mechanische Kraft, theils durch die aufsteigenden Gasblasen bewirkt, die Stromstärke ändert, dass Erwärmung der Flüssigkeit eine grosse Verstärkung des Stromes hervorbringt, erklärt sich leicht; auch dass es eine geraume Zeit zu dauern pflegt, ehe die Flüssigkeit ausreichend mit Gas beladen ist, um in einen annähernd beständigen

Zustand zu kommen, der dann wieder durch die kleinsten Aenderungen der Lage oder Temperatur geändert wird.

Da die Gasblasen aus übersättigten Flüssigkeiten nur von den Wänden aufzusteigen pflegen, müssen wir schliessen, dass der Riss zwischen Flüssigkeit und Wand leichter zu Stande kommt, als in der Mitte der Flüssigkeit, wo deren Cohäsion überwunden werden muss, die sich dann noch an den entstandenen kleinsten Bläschen als zusammenschnürende Capillarkraft äussert. Es ist also hauptsächlich die Anziehung zwischen Flüssigkeit und Wand, die überwunden werden muss, um dem entweichenden Gase Platz zu schaffen. Denkt man sich nun an der Grenzfläche eine electriche Doppelschicht abgelagert, so wird die Anziehung zwischen Metall und Flüssigkeit durch die electriche Anziehung vergrößert sein. Eine stärkere Ausbildung der electriche Doppelschicht wird also die Entwicklung des Gasblasen erschweren. Nun wissen wir aus Hrn. A. König's¹⁾ Versuchen über die Capillarconstante polarisirten Quecksilbers, dass dieses seine maximale Spannung hat, wenn es der Wasserstoffentwicklung ziemlich nahe ist. Daraus ist zu schliessen, dass das Metall dann keinen Potentialunterschied gegen die Flüssigkeit hat. Wir dürfen vermuthen, dass es bei dem ihm galvanisch nahestehenden Platina sich ähnlich verhält, während die positiveren Metalle, um im Gleichgewicht electriche Vertheilung mit dem H beladenen und von O befreiten Wasser oder dem ihm äquivalenten Pt zu sein, um so stärkere Schichten $+E$ innerhalb ihrer Grenzfläche ablagern müssen, je positiver sie sind. In dieser Weise könnte ein Zusammenhang bestehen zwischen den galvanischen Constanten der Metalle und ihrer Fähigkeit Wasserstoffblasen aufsteigen zu lassen.

In den Fällen der oben beschriebenen Versuche, wo es nicht zur Blasenbildung kommt, muss die Diffusion der beiden Gase durch die Flüssigkeit unterhalten werden, wenn der Strom fortbestehen soll. Die Diffusion ist aber ein durch moleculare Reibung verzögerter Process, bei dem freie Arbeitsäquivalente verschwinden und in Wärme übergehen.

1) A. König, Wied. Ann. 16. p. 1.

Diese Wärmeentwicklung durch Diffusion, die zu der äusserst geringen vom Strome entwickelten Wärme sich addirt, wird als das Arbeitsäquivalent für die während des schwachen Convectionsstromes durch die Umsetzung in der Batterie verloren gehende chemische Energie betrachtet werden müssten.

II. *Ueber die electromotorische Gegenkraft des Aluminiumvoltameters¹⁾; von Franz Streintz.*

Ein von drei Daniells gelieferter Strom ist im allgemeinen im Stande, ein in den Schliessungskreis geschaltetes Voltameter bis zum Maximum zu polarisiren.

Unter allen Metallen, welche bisher als Electroden untersucht wurden, bildet nur Aluminium in einem Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure eine merkwürdige Ausnahme. Die Polarisation der Anode steigt nämlich ziemlich proportional mit der electromotorischen Kraft der polarisirenden Kette an bis zu Werthen von 17 Volts und wahrscheinlich noch höher, eine Erscheinung, deren Ursache wohl kaum in der Wärmetönung eines an der Anode gebildeten chemischen Processes zu suchen sein wird. Ein weiteres charakteristisches Merkmal der Anodenpolarisation des Aluminiums ist in dem ausserordentlich raschen Verfall derselben nach dem Oeffnen der polarisirenden Kette gelegen.

Diese beiden Erscheinungen, zusammengehalten mit der Thatsache, dass das an der Anode gebildete Aluminiumsuboxyd ein ziemlich schlechter Leiter für Electricität ist, geben der Vermuthung Raum, dass dieselben durch eine condensatorische Wirkung hervorgerufen werden.

Danach würde die polarisirende Kette die Anode zunächst in einen Condensator umbilden, dessen innere Belegung aus metallischem Aluminium, dessen Diëlectricum aus Suboxyd, und dessen äussere Belegung endlich aus der electrolytischen Flüssigkeit, welche die zur Erde abgeleitete

1) F. Streintz, Wied. Ann. 32. p. 116. 1887 u. 33. p. 465. 1888.