**5. Ueber die Deutung der Polarisations-
erscheinungen an dünnen Metallmembranen;
von Leo Arons.**

In einem früheren Aufsatz¹⁾ hatte ich den Satz, dass die Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen, welche ein stromdurchflossenes Schwefelsäurevoltameter in zwei Abtheilungen scheiden, sich durch die gegenseitige Beeinflussung der entgegengesetzten Polarisationen erklären lassen, gegen Hrn. Luggin zu vertheidigen gesucht. Seitdem sind zwei weitere Veröffentlichungen erfolgt, die meine Deutung für unzulässig erklären.

1. Hr. K. Ochs²⁾ beschreibt einige Versuche mit Goldblatt-diaphragmen in ZnSO_4 -Lösungen. Ich muss bemerken, dass ich in meinen Veröffentlichungen ausschliesslich von Vorgängen in H_2SO_4 -Lösungen gesprochen habe. Hr. Daniel hat im Physikalischen Institut zu Berlin auf meine Veranlassung den Gegenstand weiter behandelt. In Berlin sind nur die Versuche mit H_2SO_4 -Lösungen angestellt worden; diejenigen, welche sich auf andere Lösungen beziehen, hat Hr. Daniel in Nashville, Tennessee U. S., ausgeführt. Ich habe nur die Publication der in Berlin angestellten Versuche in diesen Annalen³⁾ zugelassen, da die in Salzlösungen⁴⁾ erhaltenen Ergebnisse mit Versuchen, die ich selbst angestellt hatte, nicht in Einklang zu bringen waren. Ueber diese vereinzeltten Versuche zu berichten hatte ich bisher keine Veranlassung, um so weniger, als Hr. Daniel in seiner ausführlichen englischen Veröffentlichung ihr Ergebniss mittheilt. Er sagt⁵⁾: „I think

1) L. Arons, Wied. Ann. 57. p. 201. 1896.

2) K. Ochs, Ztschr. f. Electrochemie 2. p. 389. 1895/96.

3) Daniel, Wied. Ann. 49. p. 281. 1893.

4) l. c. werden Vorversuche mit solchen erwähnt.

5) Daniel, Phys. Rev. 1. p. 241. 1894.

Dr. Arons also tried the gold-leaf partition in a solution of a salt of copper or of silver, and observed that the metal was deposited on the partition.“ Ich kann hinzufügen, dass ich bei Wiederholung dieses Versuches stets das gleiche Resultat erhielt und dass ich dieses Ergebniss von vornherein erwartet hatte. Die gegenseitige Störung der Polarisationen an beiden Seiten erscheint mir eben bedingt durch das beiderseitige Vorhandensein von Ionen, welche leicht in das Metall eindringen können.¹⁾ Immerhin könnten die Versuche des Hrn. Ochs noch eine Bedeutung für meine Erklärung haben, wenn er nachgewiesen hätte, dass die Stromleitung durch dünne Metallmembranen durch Löcher in derselben vor sich geht. Hr. Ochs bestimmt aber nur die Werthe der Polarisation an dem Metallblättchen und bezeichnet als das wesentliche Ergebniss seiner Versuche den Beweis, „dass selbst bei den geringsten Strömen und den dünnsten Metallfolien immer noch Polarisation stattfindet“. Für den praktischen Zweck, den er im Auge hat, mag dieses Ergebniss der Versuche in ZnSO_4 -Lösung von Bedeutung sein — ich hätte, wie gesagt, kein anderes erwartet — für die Versuche in H_2SO_4 -Lösungen beweist es nichts. Wie Hr. Ochs aber auf Grund seiner Beobachtungen den weiteren Schluss ziehen kann, „dass der Strom seinen Weg lediglich durch vorhandene Löcher, die sich mit dem Electrolyten füllen, nimmt“, ist mir nicht verständlich. Der scheinbare Widerstand“, welchen er aus der beobachteten electromotorischen Kraft (durch den Polarisationsstrom gemessen) und der Intensität des Hauptstromes berechnet, ändert sich in so eigenartiger Weise, dass mir der Schluss viel weiter zu liegen scheint: Der Strom geht unter Hervorrufung von Polarisationserscheinungen durch die Metallfolie, keinesfalls aber lediglich durch Löcher in derselben.

2. Hr. Luggin, welchem die Arbeit des Hrn. Ochs bereits bekannt war, hält an seiner Erklärung fest. Er veröffentlicht²⁾ „zwei weitere Versuche über die Polarisation dünner Metallmembranen“; aus den Ergebnissen folgert er wiederum die Richtigkeit seiner Erklärung, während ich

1) Vgl. unten p. 688 f.

2) Luggin, Wied. Ann. 57. p. 700. 1896.

namentlich betreffs der ersten Versuchsreihe nur die Kritik auf p. 207 meines früheren Aufsatzes wiederholen kann. Die Tabelle, welche die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe wiedergibt, lautet nämlich unter Fortlassung der Stromdichtespalte, aber unter Hinzufügung der aus dem Text entnommenen ersten beiden Zeilen:

Stromstärke in Milliamp.	Potential- differenz	Scheinbarer Widerstand ²⁾
0,0043	(0,0021) ¹⁾	511
0,54	(0,27)	511
0,71	0,601	807
1,30	0,974	714
1,72	1,289	710
2,48	1,442	543

Auch hier wieder der Sprung des scheinbaren Widerstandes in die Höhe, von 511 auf 807 Ohm! Luggin sucht ihn auf einer Verengerung der Canäle in der Goldmembran durch Gasabscheidung zurückzuführen, während für die folgende schnelle Abnahme des scheinbaren Widerstandswerthes die fortschreitende Zerstörung der Membran ins Treffen geführt wird. Bei der Tabelle aus der zweiten Versuchsreihe zeigt sich der Sprung im scheinbaren Widerstandswerth nicht — er würde vermuthlich bei Versuchen mit Stromstärken zwischen denen von Versuch Nr. 5 und 6 zu Tage getreten sein, entsprechend einer Potentialdifferenz von ca. 0,6 Volt — die schnelle, auf Zerstörung der Membran zurückgeführte Abnahme der Werthe wird auch hier beobachtet.

Einen Zwang, Porenleitung bei den Versuchen des Hrn. Luggin anzunehmen, vermag ich nicht zu erkennen. Auffällig ist es freilich, dass sich die von Hrn. Luggin berechneten scheinbaren Widerstände — wenn man die von ihm herausgegriffenen Werthe anerkennt — ungefähr verhalten wie die specifischen Widerstände der Flüssigkeiten, während andererseits die grossen Polarisationswerthe in der sehr verdünnten Lösung schon bei etwa 30mal geringerer Stromdichte auftreten.

1) Die eingeklammerten Werthe hat Luggin nicht berechnet.

2) Nach Abzug der 38 Ohm für die Flüssigkeitsschicht (p. 705).

Keinesfalls aber ist Hr. Luggin berechtigt, selbst wenn seine Deutung seiner neuen Versuche richtig sein sollte, eine Berechnung des möglichen Ausgleiches der Polarisationen an der Membran anzustellen, die auf die früheren Versuche von ihm, Hrn. Daniel und mir und meine Deutung derselben anwendbar wäre. Bei der neuen Versuchsanordnung des Hrn. Luggin bietet nämlich die Membran auf der einen Seite der Flüssigkeit eine rund 500mal grössere Fläche dar, als auf der anderen; Hr. Luggin weist p. 704 f. selbst darauf hin, dass die Polarisation auf der kleineren Seite bereits sehr gross ist, während sie auf der grösseren noch recht unbedeutende Werthe hat. Dass unter solchen Umständen ein erheblicher Ausgleich der Polarisationen zu Stande kommen sollte, ist von vornherein ausgeschlossen; die für den Ausgleich wesentlichste Versuchsbedingung — dass sich nämlich auf beiden Seiten der Membran äquivalente Mengen von H- und O-Ionen unmittelbar gegenüber treten — ist nicht erfüllt.

3. Für eine Anregung bin ich Hrn. Luggin zu Dank verpflichtet und ich habe mich beeilt, derselben Folge zu leisten. Mit Recht vermuthet Hr. Luggin, dass man durch Auswalzen mit anderem Metall solidere Blätter bekommen könne, als durch das Schlagen, wie es bei Herstellung des Blattgoldes angewendet wird. Die Hrn. Sy und Wagner in Berlin liefern nun eine 0,001 mm dicke Platinfolie, welche auf Silber gewalzt ist; das Ag lässt sich mit verdünnter HNO_3 bequem abätzen, das Platin ist von grosser Gleichmässigkeit. Mit diesem Material habe ich folgende Versuche angestellt. Auf die eben geschliffene Seite eines kleinen Glastroges, der schon bei früheren Versuchen benutzt worden war¹⁾, wurde über die kreisrunde Bohrung von 1,5 cm Durchmesser ein Stück der noch auf dem Silber befindlichen Platinfolie mit einer dünnen Siegellackschicht aufgekittet; auf den über die Oeffnung reichenden Rand des Metalles wurde wiederum mit einer dünnen Siegellackschicht eine Glasplatte mit der gleichen Bohrung von 1,5 cm Durchmesser gekittet. Nach völligem Erkalten des Siegellacks wurde die freie Silberschicht mit HNO_3 gelöst und das Pt gewaschen.

1) Arons, l. c. p. 205.

Es zeigte sich, dass das Platin völlig undurchlässig für Licht war; unter dem Mikroskop erwies es sich bei mehr als hundertfacher Vergrösserung ausserordentlich homogen; nur wenn die ganze Fläche bei genauem Absuchen unter Benutzung des mikrometrisch verschiebbaren Objecttischchens keine irgendwie verdächtige Stelle zeigte, wurde die Membran für den Versuch verwendet. Bei diesem stand der erwähnte Glastrog in einem grösseren; in beide tauchte je eine gut platinirte Platinelectrode von 15 cm² Fläche. Die Füllung mit Schwefelsäurelösung wurde möglichst gleichmässig vorgenommen, letzte Niveauunterschiede durch kleine Heber ausgeglichen, welche über Nacht den Inhalt beider Tröge verbanden.

Von den Platinelectroden führten die Leitungen zu einer Batterie von 2 oder 11 Accumulatoren; in die Leitung war zur Regulirung und Messung des Stromes ein Widerstandskasten und ein Westongalvanometer aufgenommen, das bei empfindlicher Schaltung etwa 15, bei weniger empfindlicher etwa 0,3 Ohm Widerstand besitzt. Vor Beginn der Versuchsreihen wurde der Widerstand zwischen den Endelectroden, so gut es ging, in der Wheatstone'schen Brücke mit Telephon gemessen. Die Versuchsreihe begann mit grossen Widerständen im äusseren Stromkreis; wo in der Tabelle neben dem gleichen Widerstandswerth mehrere durch — getrennte Werthe für die Stromintensität angegeben sind, ist zwischen den Ablesungen je eine halbe Minute verstrichen; die erste Ablesung ist so gut wie möglich unmittelbar nach Stromschluss gemacht; das Galvanometer ist vorzüglich gedämpft, sein Zeiger macht schnell und fast ohne Schwingungen seinen Ausschlag. Nachdem durch Ausschalten von Widerstand und Uebergang zur stärkeren Batterie die höchsten gewünschten Stromstärken erreicht waren, wurden zur Controlle der Unveränderlichkeit der Membran einige Messungen mit geringen Stromstärken wiederholt.¹⁾ Darauf wurde die Membran durchstossen und entfernt und eine gleiche Reihe von Messungen vorgenommen. Endlich wurde in derselben Flüssigkeit eine Messungsreihe

1) Auf diesen Vorzug des Platins für unsere Versuche weist schon Daniel (l. c. p. 248) hin.

ausgeführt, wenn in ganz gleicher Weise wie vorher an Stelle der Platinfolie ein Platinblech von 0,1 mm Dicke über die Oeffnung des kleineren Trogcs gekittet war. Ich gebe das gesammte Beobachtungsmaterial für zwei Reihen mit sehr verschieden concentrirten Lösungen.

Tabelle I.

Etwa 5 Proc. H_2SO_4 -Lösung. Widerstand zwischen den Endelectroden
ca. 10 Ohm (sehr schlechtes Minimum im Telephon).
Stromintensität (Milliamp.).

Nr.	Acc.	Ohm	Platinfolie	Freie Oeffnung	Platinblech 0,1 mm
1	2	10000	0,39	0,40	0,3—0,2—0,2
2		8000	0,48	0,49	0,32—0,25—0,22
3		5000	0,73—0,71	0,8—0,75	0,5—0,39—0,37
4		4000	0,92—0,87	1,0—0,95—0,92	0,63—0,45—0,42
5	11	2000	1,75—1,63—1,61	1,98—1,82—1,78	10,10—0,82—0,80
6		1000	3,2—2,93—2,91	3,9—3,4—3,21	2,0—1,47—1,35
7		500	5,7—4,95—4,80	7,6—6,15—5,63	3,0—2,3—2,14
8		200	10—9,5—9,5	17,5—12—11	5—4,5—4
9		100	17,5—13—12,5	34—22—21	9—5—5
10		50	28—17—15,5	65—40—40	13—7—6,5
11		20	40—19—18	150—83—82	16—11—10
12		1000	20—18—18	21—20—20	19—18—18
13		200	90—87—86	103—98—98	87,5—87—86
14		150	135—113—113	135—129—129	115—113—110
15		100	175—165—163	197—188—187	167—162—160
16		50	315—300—298	360—348—347	307—296—295
17	2	50	30—17,5—17,5	—	—

Bei Versuch 1—7 hat das Galvanometer einen Widerstand von 15 Ohm, bei den übrigen einen solchen von 0,3 Ohm. Die Tabelle zeigt bereits, dass die Stromintensität anfänglich (Versuch 1—4) fast die gleiche ist, ob die Oeffnung des kleineren Trogcs frei oder mit Platinfolie bedeckt ist; von Versuch 5—12 bleiben die Stromintensitäten bei Verschluss mit Platinfolie zwischen denen bei freier Oeffnung und bei Verschluss mit dickem Platinblech, bei wachsender Stromdichte den letzteren näherrückend; von 12—16 verhält sich die Platinfolie fast wie das dicke Blech. Nr. 17 zeigt, dass die Platinfolie durch die stärkeren Ströme nicht verändert ist.

Tabelle II.

H₂SO₄-Lösung etwa 0,05 Proc. Widerstand zwischen den Endelectroden
310 Ohm. Stromintensität (Milliamp.).

Nr.	Acc.	Ohm	Platinfolie	Freie Oeffnung	Platinblech 0,1 mm
1	2	10000	0,34—0,32—0,31	0,39—0,38—0,38	0,29—0,20—0,18
2		8000	0,40—0,39—0,39	0,48—0,45—0,43	0,35—0,21—0,21
3		5000	0,60—0,55—0,55	0,71—0,69—0,67	0,5—0,32—0,31
4		4000	0,70—0,67—0,66	0,89—0,81—0,80	0,6—0,4—0,40
5		2000	1,2—1,08—1,06	1,6—1,4—1,33	1,05—0,7—0,69
6		1000	1,3—1,59—1,54	2,8—2,23—2,12	1,6—1,11—1,03
7		500	2,6—2,10—2,00	4,3—3,3—3,10	2,1—1,5—1,30
8		190	3,7—2,68—2,45	6,5—4,7—4,5	3,1—2,0—1,8
9	0		5—3,25—2,85	9—6,9—6,8	4,5—2,5—2,18
			—2,62—2,48	—6,75—6,73	—1,9—1,78
			—2,38—2,31	—6,71—6,70	—1,65
			—2,26—2,23	—6,70	
10	11	4000	4,65—4,32—4,31	4,88—4,73—4,72	4,65—4,31—4,28
11		2000	8,5—7,96—7,91	9,2—8,72—8,71	8,1—7,78—7,72
			—7,91		
12		690	18—18—17,5	20—20—20	17,5—17—17
13		200	35—34—34	39—38—38,0	35—34—33,5
14		0	55—54—54	65—63—63	55—54—54
15	2	10000	0,37—0,35—0,34	0,30—0,30—0,30	—
16		5000	0,65—0,60—0,60	0,63—0,60—0,59	—
17		1000	2,0—1,65—1,60	2,6—2,2—2,2	—
18	11	2000	8,5—7,93—7,90	9,3—8,73—8,73	—

Bei Versuch 1—11 und 15—18 hat das Galvanometer 15 Ohm, bei 12—14 0,3 Ohm Widerstand. Das Bild ist dasselbe wie in Tab. I; in den ersten Reihen finden wir mit und ohne Platinfolie ziemlich gleiche Werthe, während sich in den Versuchen 12—14 die Platinfolie vom dicken Blech nicht unterscheidet.

Die Versuche 15—18 zeigen wieder, dass die Folie sich nicht geändert hat.

Mann kann übrigens wenigstens angenähert die Werthe der verschiedenen Polarisationen berechnen. Bezeichnet w den *gesamten* Widerstand des Kreises, also den in der „Ohm“ überschriebenen Spalte angegebenen Werth vermehrt um den Widerstand der Tröge (10 bez. 310 Ohm) und des Galvanometers (15 bez. 0,3 Ohm), bezeichnet ferner A die electromotorische Kraft der Accumulatoren (4 bez. 22 Volt), E , e und ε die Werthe der Polarisation an den Endelectroden,

dem 0,1 mm dicken Platinblech und der Platinfolie, so ergibt jede Reihe der Tabellen folgende Werthe:

$$A - E = w i_{\text{rel}}, \quad A - E - e = w i_{\text{dick}}, \quad A - E - \varepsilon = w i_{\text{folle}}.$$

Bildet man diese Werthe und aus ihnen E , $E + e$ und $E + \varepsilon$, so kann man e und ε ableiten, wenn man von $E + e$ und $E + \varepsilon$ den Werth von E abzieht, der der Stromstärke entspricht, bei welcher $E + e$ bez. $E + \varepsilon$ beobachtet wurde; es ist das nicht immer das E der nämlichen Zeile in der Tabelle.

So erhalten wir aus Tab. I und II folgende Tab. III und IV, indem wir für i immer den nach einer Minute abgelesenen Werth wählen.

Tabelle III.

Nr.	E	ε	e	i_z	W_{Ohm}
1	0	0,1	2,0	0,39	257
2	0,1	0,1	2,2	0,48	208
3	0,2	0,2	2,2	0,71	282
4	0,3	0,2	2,3	0,87	230
5	0,4	0,4	2,2	1,61	248
6	0,7	0,3	2,2	2,91	103
7	1,0	0,5	2,3	4,80	104
8	1,7	0,3	2,2	9,5	32
9	1,7	0,9	2,3	12,5	72
10	1,6	1,5	2,3	15,5	97
11	1,6	1,9	2,0	18	106
12	1,6	2,4	2,4	18	133
13				86	28
14				113	21
15				163	15
16				298	8

Tabelle IV.

Nr.	E	ε	e	i_z	W_{Ohm}
1	0,1	0,7	2,1	0,31	2260
2	0,4	0,6	2,2	0,39	1540
3	0,5	0,6	2,3	0,55	1090
4	0,6	0,6	2,1	0,66	910
5	0,9	0,6	1,9	1,06	566
6	1,2	1,1	1,9	1,54	715
7	1,4	1,2	2,0	2,00	600
8	1,7	1,3	2,0	2,45	530
9	1,8	1,7	2,1	2,62	648
10	1,7	1,7	1,7	4,31	394
11	1,8	1,8	2,4	7,91	223
12	2,0	2,5	3,0	17,5	143
13	2,6	2,0	2,3	34	59
14	2,5	2,7	2,7	54	46
15	0,9	-0,4(!) (0,4)	—	0,34	(1180)
16	0,8	0,0 (0,3)	—	0,60	(500)
17	1,1	0,8 (0,7)	—	1,60	(437)
18	1,8	2,0	—	7,90	(253)

Namentlich die Werthe der Tab. IV zeigen, wie wenig genau die Messungen sind; doch zeigt die Spalte E , dass die Schwankungen in der so verdünnten Lösung wesentlich an den platinirten Electroden zu suchen sind. Sehr bemerkbar macht sich in Tab. IV Versuch 15 der negative (!) Werth von ε ; die Stromintensität fiel mit unbedeckter Oeffnung etwas kleiner aus, als bei der Bedeckung mit Platinfolie (vgl. Tab. II Versuch 15). Dass hierbei kein principieller Fehler vorliegt, erkennt man, wenn man die *zeitlich* am nächsten liegenden Beob-

achtungen nach Durchstossung der Folie mit den Versuchen 15, 16 und 17 der Spalte $E + \epsilon$ combinirt, nämlich die Versuche 1, 3 und 6 der Spalte E ; dann ergeben sich statt der Werthe von ϵ in 15, 16 und 17 die daneben in Klammern stehenden.

Die Tab. III und IV zeigen unmittelbar, wie bei geringen Stromdichten die Polarisation an der 0,001 mm dicken Folie weit hinter derjenigen an einem 0,1 mm dickem Blech zurückbleibt, sich dieser aber bei wachsender Stromdichte nähert, bis sie sich endlich gar nicht mehr von ihr unterscheidet.

In der mit w überschriebenen Spalte stehen die Werthe $w = 1000 \epsilon / i_e$, welche den Widerstand in Ohm bedeuten, der die Wirkung der Zwischenfolie ersetzen könnte. Auch hier finden wir die von Hrn. Luggin beobachtete Abnahme des „scheinbaren Widerstandes“, ohne dass sich aber die Erklärung des Hrn. Luggin durch Zerstörung der Membran anwenden liesse. Die Controllversuche zeigen, dass die Membran ungeändert geblieben ist.

4. Schon oben (p. 683) habe ich darauf hingewiesen, dass die Ueberlegung des Hrn. Luggin, durch welche er den geringen Antheil eines Diffusionsvorganges an der Leitung darzuthun sucht, wenn überhaupt zulässig, doch für die Deutung der zur Sprache stehenden Erscheinung nicht von Belang ist. Hr. Luggin sagt (p. 708): „Nach meiner Meinung kann man sich nämlich von einem solchen Ausgleich keine andere plausible Vorstellung bilden, als dass die vom Strome abgeschiedenen Gase durch die Membran diffundiren entsprechend dem Drucke, unter welchem sie abgeschieden werden.“

Dem gegenüber verweise ich auf die auch von Hrn. Luggin citirten Versuche Root's, über welche Helmholtz¹⁾ berichtet. Nach diesen Versuchen durchdringt *electrolytisch* an eine Pt-Platte von 0,02 mm Dicke herangebrachter H oder O²⁾ diese Platte (20 mal dicker als unsere Folie) in

1) Helmholtz, Ges. Abh. 1. p. 835. 1882.

2) Hr. Luggin bemerkt p. 709: „Der Nachweis einer solchen Diffusion ist bisher nur für beträchtliche Wasserstoffpolarisationen an Metallen der Platingruppe gelungen.“ Er scheint zunächst übersehen zu haben, dass Helmholtz in der citirten Arbeit ausdrücklich hervorhebt, dass O mit derselben Schnelligkeit zur gegenüberliegenden Seite dringt wie H. Dafür, dass ähnliche Erscheinungen auch bei dem früher von

wenigen Minuten derart, dass sich an der entgegengesetzten Seite die betreffende Polarisation (H oder O) leicht nachweisen lässt. Die Wirkung bleibt aus, wenn das Gas *nicht* auf electrolytischem Wege an die Platte gebracht wird. Es ist also nicht der abgeschiedene Wasserstoff, der hier das Metall durchdringt.

Das wird um so plausibler, als sich in der Root'schen Untersuchung „die Wirkung von zwei Bunsen'schen Elementen nur unbedeutend grösser als von zwei Daniells zeigte“. Helmholtz sagt in Bezug hierauf: „Das letztere kann seinen Grund darin finden, dass bei eintretender electrolytischer Gasentwicklung die entweichenden Theile der Gase sich der Kraft entziehen, welche sie in das Platin hineindrängte und daher weitere Verstärkung der electromotorischen Kraft wohl die Wasserzersetzung vermehrt, aber nicht oder nur wenig die Eindrängung der Gase in das Platin steigert etc.“ Es handelt sich nicht um eine Diffusion von abgeschiedenen Gasen, die freilich sehr langsam verlaufen dürfte, sondern, um Helmholtz' Worte zu gebrauchen, um „eine electriche Kraft, welche die positiven Wasserstoffmoleculé in das Platin hineinpresst“. Dass für die O-Ionen von Root die gleiche Beobachtung gemacht wurde, habe ich bereits betont.

Welche Verstärkung muss der hier beschriebene Vorgang aber erfahren, wenn in die ausserordentlich dünne Folie von beiden Seiten die entgegengesetzt geladenen Ionen von H und O eindringen! Mehr als das: sinkt die Dicke der Folie unter einen gewissen Werth, so wird man von Kräften zwischen den Ionen und dem Metall ganz absehen und nur die Wirkung der entgegengesetzt geladenen H- und O-Ionen aufeinander zur Erklärung des Polarisationsausgleiches heranziehen können. Das ist die Auffassung, von der ich zu meinen ersten Ver-

mir benutzten Gold erwartet werden durften, führe ich nur die Arbeiten von Fromme (Wied. Ann. 30. p. 503 f. und p. 524. 1887) an. Aeltere unmittelbare Beobachtungen führt Faraday in der VI. Reihe der Experimental Researches (§§ 611 und 612) an. In dieser Reihe, welche sich mit der katalytischen Wirkung von Platin bei der Knallgasverbrennung beschäftigt, finden sich zahlreiche Bemerkungen, die mutatis mutandis auf unsere Versuche angewendet werden können, z. B. §§ 619, 625 bis 628, 658.

suchen in dieser Frage geleitet wurde. Bisher kenne ich keine Thatsache, welche dieser Deutung der Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen widerspricht, während andererseits behauptet werden darf, dass unsere Erklärung, an Bekanntes anknüpfend, alle Erscheinungen auf diesem Gebiete ungezwungen darstellt.

Man kann unsere Anschauung auch folgendermaassen aussprechen: Geht ein Strom in H_2SO_4 -Lösung von einer Seite einer sehr dünnen Edelmetallplatte zur anderen, so beeinflussen sich bei mässigen Stromdichten die beiderseitigen Polarisationen in einer mit zunehmender Dicke rasch abnehmenden Stärke in der Weise, dass die Doppelschichten sich entweder gar nicht oder nur unvollkommen ausbilden. Bei zunehmender Stromdichte wird ein Punkt erreicht, bei welchem die herangeführten Ionen so zahlreich sind, dass sich trotz des Ausgleiches zwischen einer grossen Zahl derselben die Doppelschichten völlig ausbilden.

Die kritische Stromdichte ist nicht scharf defnirt. Es scheint, als ob die völlige Herstellung der Doppelschichten innerhalb eines gewissen Intervalls plötzlich vor sich geht (Verzüge). In dem Augenblick der Herstellung der Doppelschichten steigt die Potentialdifferenz auf den zur Wasserzersetzung nöthigen Werth und die Entwicklung von Gasblasen wird beobachtet. Von diesem Augenblick an verhält sich die Folie wie ein dickes Metallblech — eine gegenseitige Beeinflussung der Polarisationen ist nicht mehr zu beobachten; vermuthlich wird die Doppelschicht, wenn einmal ausgebildet, für Verluste nach der Metallseite hin durch Gewinn von der Flüssigkeit her leicht ergänzt.

Ich habe diese Ausführungen, welche ich bereits in meiner letzten Mittheilung zur Erläuterung der früheren Luggin'schen Versuchsergebnisse gemacht habe, etwas zusammenhängender und ausführlicher wiederholt, weil Hr. Luggin in seiner Entgegnung sie als eine „Erklärung“ nicht anerkannte; ich hoffe, dass die neue Fassung alle Bedenken beseitigt.