

11. *Versuche mit dem elektrolytischen Wellendetektor;*

von V. Rothmund u. A. Lessing.

Vor kurzem ist von Fessenden¹⁾ und Schlömilch²⁾ die interessante Tatsache beobachtet worden, daß eine Zersetzungszelle mit einer sehr dünnen Platinspitze als Elektrode sich elektrischen Wellen gegenüber ähnlich wie ein Kohärer verhält.

Schlömilch, dem wir die erste eingehende Untersuchung dieser Erscheinung verdanken, schreibt unter anderem darüber: „Wenn man eine gewöhnliche Polarisationszelle mit Platin- oder Goldelektroden in verdünnte Säure eingetaucht, an eine Stromquelle anschließt, deren elektromotorische Kraft um einen geringen Betrag höher ist als die gegen elektromotorische Kraft der Zelle, so daß durch die Zelle ein dauernder Zersetzungstrom fließt und sich eine zarte Gasentwicklung an den Elektroden einstellt, so zeigt ein in den Stromkreis eingeschalteter Stromanzeiger eine Verstärkung des Stromes an, sobald die Zelle durch elektrische Wellen bestrahlt wird.“ Weiter gibt er an, daß die Erscheinung bei kathodischer Polarisation der Spitze fast vollständig ausbleibt, „ein Beweis, daß die Gasart eine wesentliche Rolle spielt“. Außerdem wurde in einigen Spezialfällen eine, wenn auch wesentlich geringere Verstärkung des Stromes eines Elementes bei der Reizung durch Wellen beobachtet, dessen eine Elektrode eine sehr dünne Spitze war.

Während Fessenden die Erscheinung auf die Wärmeentwicklung durch die Wellen zurückzuführen geneigt ist geht Schlömilch auf eine theoretische Erörterung nicht ein. Eine weitere Untersuchung dieser Erscheinung verdanken wir Reich³⁾; auf die Ergebnisse in theoretischer und experimenteller Hinsicht werden wir weiter unten zurückkommen.

1) R. A. Fessenden, *Elektrotechn. Zeitschr.* 24. p. 586 u. 1015. 1903.

2) W. Schlömilch, *Elektrotechn. Zeitschr.* 24. p. 959. 1903.

3) M. Reich, *Physik. Zeitschr.* 5. p. 338. 1904.

Es schien auffallend, daß die Anode bevorzugt sein sollte. Von einer näheren Untersuchung nach der physikalisch-chemischen Seite hin glaubten wir einiges zur Aufklärung des Vorganges erhoffen zu dürfen.

Man überzeugt sich leicht, daß, wenn nur die Spitze hinreichend klein ist, die verschiedensten Anordnungen des Wellengebers wirksam sind. Da es uns nicht auf eventuelle technische Verwendbarkeit ankam, so verzichteten wir darauf, ganz kleine Spitzen, welche die größte Empfindlichkeit zeigen, zu verwenden, wie sie sich z. B. nach dem von E. Bose¹⁾ angegebenen und von Reich benutzten Verfahren ohne Schwierigkeit herstellen lassen, sondern benützten Spitzen aus eingeschmolzenem Platindraht von 0,025 mm Durchmesser, welche direkt am Glase abgebrochen waren. Bei Verwendung noch dünnerer Spitzen wäre wohl eine größere Inkonstanz der Resultate zu befürchten gewesen.

Namentlich erhält man starke Effekte, wenn man, wie es in der drahtlosen Telegraphie üblich ist, sowohl den Erreger als den Empfänger erdet. Später gingen wir davon ab und wählten eine leichter überblickbare und zuverlässigere, wenn auch nicht so energisch wirkende Anordnung, die in allen Teilen symmetrisch und nirgends geerdet war. Die genauere Beschreibung der definitiven Versuchsanordnung folgt auf folgender Seite.

Unsere ersten Versuche bezogen sich auf die Wirkung der Wellen bei der Elektrolyse verschiedener Stoffe zwischen Platinelektroden. Die Spitze war Anode, ein größeres Platinblech Kathode, der Elektrolyt normale Schwefelsäure. Vom Empfänger führten Leitungen an die beiden Arbeitselektroden unter Zwischenschaltung eines Kondensators. Man erhält übrigens natürlich auch bei Verbinden nur *einer* Elektrode oder auch beim Fehlen eines Empfängerdrahtes Wirkungen.

Während Schlömilch auf seine Zelle so hohe zersetzende Spannungen wirken ließ, daß eine Gasentwicklung auftrat, beschäftigten wir uns auch mit dem Gebiete unterhalb des Zersetzungspunktes und beobachteten hier sogar eine relativ stärkere Vermehrung des Stromes. Auch traten hier nicht

1) E. Bose, Schles. Gesellsch. für vaterländische Kultur. 1900.

die Störungen durch Gasblasen auf, weshalb wohl überhaupt das Arbeiten bei geringeren Spannungen theoretisch durchsichtigere Resultate verspricht.

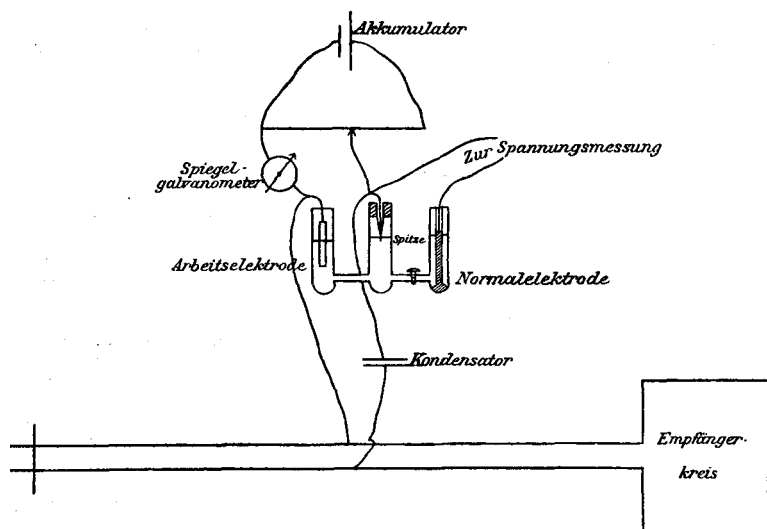
Die Angabe Schlömilchs, daß die Spitze als Kathode wenig oder gar nicht wirksam ist, fanden wir nur bei höheren Spannungen (etwa 4 Volt) bestätigt, bei kleineren Spannungen dagegen verlaufen die Vorgänge vollkommen analog, mag die Spitze Anode oder Kathode sein; allerdings ist in letzterem Falle die Wirkung etwas schwächer. Es zeigte sich auch bald, daß überhaupt die chemische Natur der abgeschiedenen Produkte nicht ausschlaggebend ist. Versuche mit Salpetersäure, Natronlauge, Jodkalium, Schwermetallen etc. ergaben sämtlich ähnliche Resultate, auch konnte das Material der Elektrode ein anderes sein als Platin, ohne daß dadurch der Charakter der Erscheinung verändert worden wäre.

Versuchsanordnung.

Zur Erzeugung der Wellen diene eine dem Blondlotschen System analog gebaute Anordnung. Ein Plattenkondensator aus kreisförmigen Zinkplatten von 30 cm Durchmesser und ungefähr 2 cm Abstand entlud sich durch eine Funkenstrecke. Die verbindenden Drähte bildeten ein Rechteck von 36×31 cm. Das als Stromquelle dienende Induktorium (ca. 15 cm Funkenlänge) wurde mit einem rotierenden Quecksilberunterbrecher betrieben. Der Empfängerkreis hatte ähnliche Dimensionen wie das Drahtrechteck des Geberkreises und war etwa 20 cm oberhalb desselben symmetrisch dazu angebracht. Von ihm gingen zwei ca. 4 m lange parallele Drähte in einem Abstand von 8 cm aus. Von der Mitte dieser Drähte führten zwei Leitungen an die Zersetzungszelle, deren eine durch einen Plattenkondensator unterbrochen war (vgl. Figur). Über die Enden der Drähte war eine verschiebbare Brücke gelegt, mittels deren wir eine angenäherte Abstimmung vornehmen konnten, so daß die Wirkung ein Maximum zeigte. Übrigens waren kleine Änderungen in der Stellung der Brücke oder der Ansatzstelle der Zuleitungsdrähte ohne bedeutenden Einfluß auf die Wirksamkeit.

Viele Schwierigkeiten bereitete uns anfangs die Inkonstanz der Funkenstrecke, die durch die üblichen Mittel, wie An-

wendung von Zinkkugeln, Blasen eines Luftstromes gegen die Funkenstrecke, Überspringenlassen in Vaselineöl, nicht zu beheben waren. Es schien so unmöglich, die Resultate verschiedener Versuche aufeinander zu beziehen. Schließlich half uns dabei nur das Mittel, die Wirksamkeit der Funkenstrecke jedesmal durch eine „Vergleichszelle“ zu kontrollieren. Dieselbe bestand aus einer in der oben angegebenen Weise hergestellten Platinspitze und einer unpolarisierbaren Elektrode in Schwefelsäure. Diese Zelle wurde stets mit der gleichen elektromotorischen Kraft polarisiert und ergab dann unter der Ein-



wirkung der Wellen Ausschläge des Galvanometers, die innerhalb einer Versuchsreihe nicht um mehr als 10 Proz. schwanken durften; sonst wurde die Reihe als unbrauchbar verworfen, und durch Putzen der Kugeln, Variieren der Länge der Funkenstrecke die frühere Reaktionsfähigkeit der Wellen wiederhergestellt. Waren trotzdem zwischen einzelnen Serien Abweichungen vorhanden, die übrigens höchstens auf 20 Proz. anstiegen, so wurde unter Annahme von Proportionalität der Wirkung auf beide Zellen eine Reduktion auf den gleichen Ausschlag der Vergleichszelle vorgenommen.

Bei den Versuchen, die sich auf die Elektrolyse durch

eine variable äußere elektromotorische Kraft beziehen, wurde ein Akkumulator durch eine Brückenwalze mit Schleifkontakt geschlossen, so daß an die Zelle mit der Spitze Spannungen von 0—2 Volt gelegt werden konnten. Ein im gleichen Stromkreis befindliches Spiegelgalvanometer nach d'Arsonval diente zur Strommessung. Die Zelle selbst war von der Form, wie sie im Nernstschen Laboratorium zur Messung von Zersetzungsspannungen angewendet wird.¹⁾ Im ersten Tubus des Apparates befand sich eine große Platinelektrode, die Arbeitselektrode, in dem zweiten die feine Spitze, in dem dritten, durch einen Hahn von der zweiten getrennt, die Normalelektrode, bestehend aus Quecksilber in mit Merkurosulfat gesättigter normaler Schwefelsäure. Die Spannung zwischen der Spitze und der Normalelektrode wurde nach der Kompensationsmethode mit Hilfe eines Kapillarelektrometers gemessen, nachdem es sich gezeigt hatte, daß dasselbe trotz der großen Polarisierbarkeit hier, wo von außen stets Strom nachgeliefert wird, verwendbar ist.

Sehr geringe Dimensionen der Spitze waren unbedingt notwendig. War die Spitze aus dem 0,025 mm starken Draht nur wenige Zehntel Millimeter lang, so war ihre Empfindlichkeit sehr klein. Eine Spitze von ca. $\frac{1}{2}$ mm Durchmesser und einigen Millimetern Länge erwies sich als gänzlich unwirksam, wodurch zugleich der Beweis erbracht war, daß bei unserer Anordnung eine direkte Wirkung auf das Galvanometer oder Elektrometer ausgeschlossen war.

Die Beobachtungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Nachdem der polarisierende Strom geschlossen war, wurde eine Minute gewartet, dann das Galvanometer abgelesen, hierauf das Induktorium in Betrieb gesetzt, nach einer halben Minute abgelesen, sofort das Induktorium ausgeschaltet und nach einer weiteren halben Minute die dritte Ablesung vorgenommen. Während der ganzen Zeit war also der Strom nicht unterbrochen. Bei kleineren Stromstärken waren die Unterschiede zwischen der ersten und dritten Ablesung des Galvanometers nicht sehr groß, woraus hervorgeht, daß die Einwirkung der

1) Vgl. E. Bose, Zeitschr. f. Elektrochem. 5. p. 153. 1898; A. Coehndannenberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 38. p. 609. 1901.

Wellen keine erhebliche Nachwirkung hat; nur bei der Abscheidung von Schwermetallen fanden wir bisweilen erheblichere Nachwirkungen. Bei größeren polarisierenden elektromotorischen Kräften sinkt der Strom an und für sich schnell mit der Zeit. Es ist dann nicht mehr zulässig, das Mittel aus dem ersten und dritten Ausschlag als Bezugswert anzunehmen; in diesen Fällen wurde eine Beobachtung dieser Abnahme vorgenommen und daraus durch Interpolation der Bezugswert abgeleitet. Bei jedem Versuche wurde ferner die Spannung der Spitze gegen die Normalelektrode mit und ohne Einwirkung von Wellen gemessen.

Wir teilen in folgendem zur Illustration des Verlaufes der Erscheinungen einige Versuchsreihen ausführlich mit. Für die übrigen Versuche geben wir der größeren Kürze und Übersichtlichkeit wegen nur die Kurven.

In der ersten Reihe der Tabellen stehen die Spannungen der Spitze gemessen gegen die Quecksilber-Schwefelsäure-Elektrode. Will man daraus die absoluten Potentiale berechnen, so hat man 0,972 Volt zu addieren, will man die Spannungen auf die Wasserstoffelektrode beziehen, so ist 0,695 Volt zu zu addieren.¹⁾ Hierauf folgt der Wert der Spannung, der beim Einschalten der Wellen beobachtet wurde. In analoger Weise sind dann die Stromstärken angegeben. Die Zahlen bedeuten den Ausschlag in Zentimetern; 1 cm entspricht $1,9 \times 10^{-8}$ Amp.

Tabelle I.
Äqu. n-Schwefelsäure.

Spannung		Stromstärke	
ohne Wellen	mit Wellen	ohne Wellen	mit Wellen
a) Spitze Kathode			
-0,116 Volt	-0,114 Volt	0,9	3,7
-0,501	-0,497	0,6	3,0
-0,575	-0,568	0,5	8,0
-0,680	-0,669	0,9	11,0
-0,713	-0,687	4,3	21,0
-0,726	-0,701	7,0	30,0
-0,755	—	43,2	—

1) N. T. M. Wilsmore, Zeitschr. f. phys. Chem. 35. p. 300. 1900.

Tabelle I (Fortsetzung).

Spannung		Stromstärke	
ohne Wellen	mit Wellen	ohne Wellen	mit Wellen
b) Spitze Anode			
0,313 Volt	0,294 Volt	0,0	2,5
0,700	0,688	0,1	11,0
1,070	1,039	1,5	27,0
1,222	1,162	8,6	> 50
1,292	—	24,6	—

Tabelle II.

n-Salpetersäure.

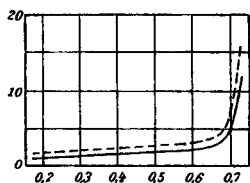
Spannung		Stromstärke	
ohne Wellen	mit Wellen	ohne Wellen	mit Wellen
a) Spitze Kathode			
-0,264 Volt	-0,254 Volt	0,0	17,0
-0,616	-0,602	1,5	27,0
-0,755	-0,736	22,7	> 50
b) Spitze Anode			
0,485 Volt	0,474 Volt	0,0	24,0
0,920	0,907	0,1	29,0
1,108	1,092	0,9	44
1,263	1,212	25,2	> 50

Aus den Tabellen ersieht man, daß die Reizung durch elektrische Wellen die Stromstärke sehr erheblich erhöhen kann, und zwar sowohl wenn die Spitze Anode, als auch wenn sie Kathode ist. Im zweiten Falle ist die Wirkung schwächer. Sehr viel geringer ist die Änderung, welche die Spannung der Elektrode erfährt, und zwar wird sie stets vermindert.

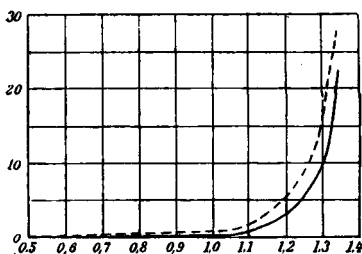
Was den zeitlichen Verlauf betrifft, so zeigt sich immer eine geringe Nachwirkung der Wellen, die jedoch nach 1 Min. so gut wie vollständig verschwunden ist. Einen direkten Nachweis für das Bestehen einer solchen Nachwirkung ergab uns folgender Versuch: Während der polarisierende Strom unterbrochen war, setzten wir den Wellengeber in Betrieb und schalteten dann letzteren aus und gleichzeitig den polarisieren-

den Strom ein. Der Ausschlag war dann etwas größer als er ohne Einwirkung der Wellen gewesen wäre.

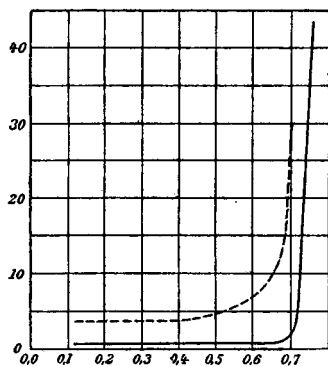
Wie sehr die Wirkung von der Konzentration abhängig ist, zeigte eine Reihe von Beobachtungen mit verschieden starker Schwefelsäure bei Polarisation in beiden Richtungen. Wir geben im folgenden diese Beobachtungen in Form von



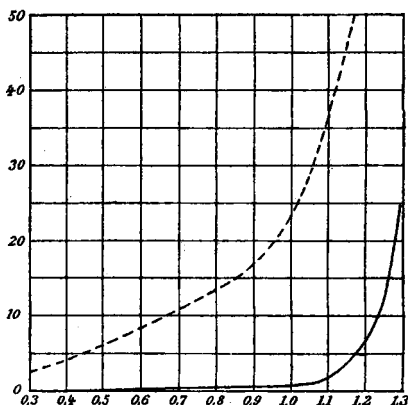
Kurve 1. 0,1 n-Schwefelsäure.
Spitze Kathode.



Kurve 2. 0,1 n-Schwefelsäure.
Spitze Anode.



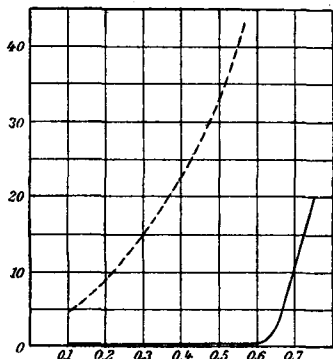
Kurve 3. n-Schwefelsäure.
Spitze Kathode.



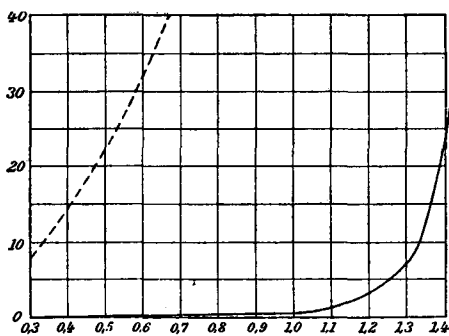
Kurve 4. n-Schwefelsäure.
Spitze Anode.

Kurven wieder. Ordinaten sind wie gewöhnlich die Stromstärken, Abszissen die Spannungen. Die punktierte Kurve bezieht sich auf die bei der Einwirkung der Wellen ausgeführten Versuche. Wie die Kurven zeigen, ist der Effekt bei 0,1 normaler Säure sehr klein, steigt dann rasch mit der Konzentration an, ist aber bei der reinen Schwefelsäure wieder kleiner.

Das Maximum der Wirkung tritt bei der 30 proz. Schwefelsäure auf, die bekanntlich auch die maximale Leitungsfähigkeit besitzt. Daß tatsächlich die Leitfähigkeit das Maßgebende



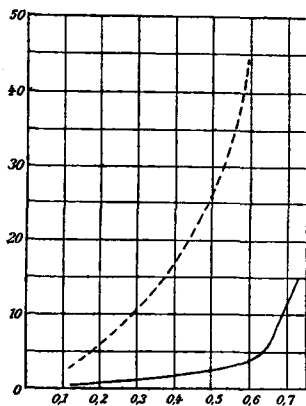
Kurve 5. 30 proz. Schwefelsäure.
Spitze Kathode.



Kurve 6. 30 proz. Schwefelsäure.
Spitze Anode.

für die Wirkung ist, wird noch schlagender durch folgenden Versuch illustriert: 0,1 normale Schwefelsäure wurde mit Kaliumsulfat nahezu gesättigt und diese Lösung untersucht. Hierauf wurde normale Schwefelsäure so lange verdünnt, bis sie die gleiche Leitfähigkeit wie obige Lösung hatte, was einer Konzentration von 0,5 normal entsprach. Die Kurve 10 zeigt das Verhalten dieser Lösungen bei anodischer Polarisation. Zum Vergleich ist auch die für 0,1 normale Schwefelsäure erhaltene Kurve noch einmal reproduziert (Kurve 11).

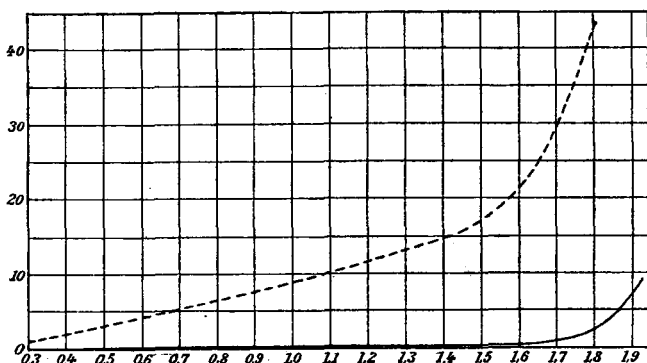
Ein Blick auf diese Kurven zeigt sofort, daß die Wirkung bei der mit Kaliumsulfat versetzten 0,1-normalen Schwefelsäure (Kurve 10) sehr viel stärker ist als bei der reinen 0,1 normalen Schwefelsäure, daß dagegen die Kurven für die beiden Lösungen von gleicher Leitfähigkeit sehr nahe übereinstimmen. Ein vollkommenes Zusammenfallen beider



Kurve 7. Reine Schwefelsäure.
Spitze Kathode.

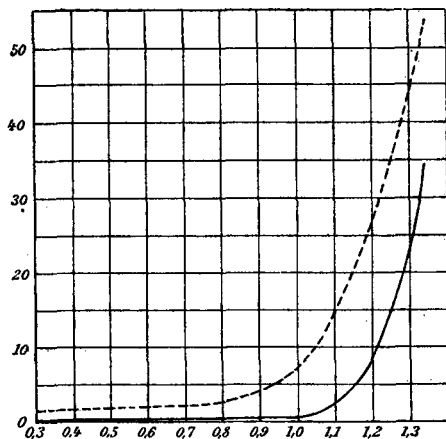
Kurven ist natürlich ausgeschlossen, schon weil der Zersetzungspunkt in beiden Fällen an verschiedenen Stellen liegt.

Diese Abhängigkeit der Wirkung von der Leitfähigkeit dürfte auch der Grund dafür sein, daß die Wirkung auf die



Kurve 8. Reine Schwefelsäure. Spitze Anode.

Salpetersäure stärker ist als die Wirkung auf die Schwefelsäure von gleicher Normalität.

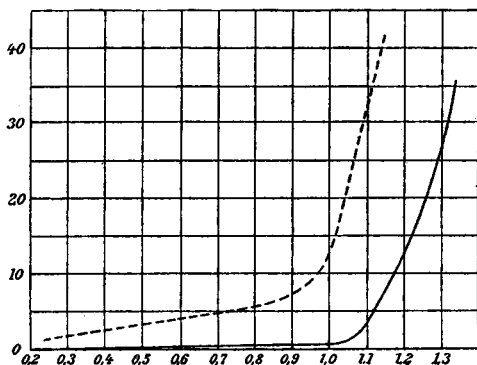


Kurve 9. 0,5 n-Schwefelsäure.
Spitze Anode.

Wir haben auch Natronlauge und Jodkalium untersucht und fanden dabei ganz ähnliche Verhältnisse; bei diesen Vorversuchen war jedoch die Anordnung eine andere, die Wirksamkeit der Wellen war sehr schwankend und geringer und wurde noch nicht durch die Vergleichszelle kontrolliert. Da demnach die Zahlen mit den oben angegebenen nicht unmittelbar vergleichbar sind, verzichten

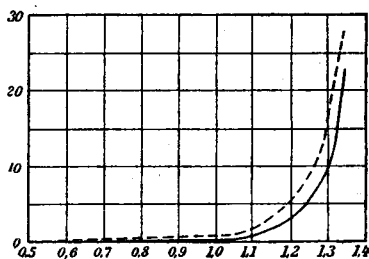
wir auf die Mitteilung derselben, doch läßt sich auch aus diesen Versuchen entnehmen, daß die Erscheinung nicht an einen bestimmten chemischen Vorgang gebunden ist.

Noch deutlicher geht dies daraus hervor, daß auch bei der kathodischen Zersetzung der Lösungen von Schwermetallen der Einfluß der elektrischen Wellen hervortrat. Hier zeigten sich im Gegensatz zu den früheren Versuchen starke Nachwirkungen und Unregelmäßigkeiten, indem der Strom oberhalb des Zersetzungs-



Kurve 10. 0,1 n-Schwefelsäure + Kaliumsulfat. Spitze Anode.

punktes bei längerer Einwirkung der Wellen langsam zunahm, was vielleicht auf die Vergrößerung der Kathode durch das ausgeschiedene Metall zurückzuführen ist. Zur Erläuterung dieses für die Abscheidung von Metallen typischen Vorganges mögen folgende Zahlen für Kupfersulfat in normaler Lösung dienen, bei dem die Erscheinung besonders deutlich hervortritt:



Kurve 11. 0,1 n-Schwefelsäure.
Spitze Anode.

Vor Einschaltung der Wellen betrug bei einem Versuch die Stromstärke 17,1, nach 1 Min. 16,9, nach 2 Min. 16,3, während der Wirkung der Wellen war die Stromstärke 21,8, nach 1 Min. 25,7, nach 2 Min. 28,0. Nach Ausschaltung der Wellen war die Stromstärke 24,2 nach 1 Min. 23,8 und sank dann langsam auf den früheren Wert.

Im allgemeinen waren die Wirkungen bei den Metallen kleiner als bei der Schwefelsäure von gleicher Konzentration.

Doch ist hier zu berücksichtigen, daß die Lösungen der Metallsalze eben schlechter leiten. Vergleicht man verschiedene Metallsalze miteinander, so ist, wie die Versuche zeigten, die Stärke der Wirkung nicht allein von der Leitfähigkeit abhängig. Denn die Reaktionsfähigkeit auf Wellen war für normale Lösungen bei Zinksulfat und Kupfersulfat ungefähr gleich, bei Silbernitrat dagegen nicht mehr recht deutlich wahrnehmbar, obgleich das letztere viel besser leitet als die beiden anderen Salze. Silbernitrat in 4 normaler Lösung zeigte jedoch recht erhebliche Wirkungen.

Die Eigenschaft einer sehr kleinen Elektrode, auf den Reiz durch elektrische Wellen zu reagieren, tritt nach dem Vorausgegangenen in allen untersuchten Fällen auf; man darf wohl annehmen, daß sie, genügende Leitfähigkeit vorausgesetzt, eine allgemeine Erscheinung ist. So auffallend die Analogie mit dem gewöhnlichen Kohärer zunächst erscheint, so liegt ein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Wellenanzeigern darin, daß der elektrolytische Detektor im Gegensatz zum Kohärer nach der Bestrahlung mit Wellen von selbst in seinen Anfangszustand zurückkehrt; ob beide Erscheinungen auf derselben Ursache beruhen, erscheint daher zum mindesten fraglich. Man könnte zwar zunächst sich vorstellen, daß ähnlich, wie man bei dem zuerst gegebenen, jetzt freilich ziemlich allgemein verlassenen Erklärungsversuch des Kohärrers angenommen hat, die durch die Wellen erzeugte Stromwärme an der kleinen in Betracht kommenden Berührungsstelle zwischen Metall und Elektrolyt den Widerstand derart verkleinert, daß ein stärkerer Strom fließen kann.

Diese Erklärung lag um so näher, als die Erscheinungen, die beim Durchgang von Wechselstrom bez. elektrischen Wellen durch enge mit Elektrolyten gefüllte Räume auftreten, in vollkommen befriedigender Weise durch die Widerstandsänderung infolge der Stromwärme erklärt worden sind. Es ist dies namentlich nachgewiesen worden durch Versuche von M. Cremer¹⁾, die zur Erklärung des sogenannten „Fleischl-Effektes“ in der Kapillare ausgeführt worden sind. Er konnte nach-

1) M. Cremer, Zeitschr. f. Biologie 46, Neue Folge 23. p. 377. 1904.

weisen, daß der Gleichstrom, welcher entsteht, wenn der Sekundärstrom eines Induktoriums eine sehr enge mit einem Elektrolyten gefüllte Kapillare passiert, mit der erzeugten Jouleschen Wärme zusammenhängt. In ähnlicher Weise erklärt Fessenden¹⁾ die Wirkung seines auf der Verwendung eines Diaphragmas mit einem winzigem Loch innerhalb einer leitenden Lösung beruhenden Wellenindikators. Die gleiche Erklärung glaubte er auf die von ihm als „Baretter“ bezeichnete Vorrichtung ausdehnen zu können, bei welcher eine feine Metallspitze in einem Elektrolyten verwendet wird, die also vollkommen identisch ist mit dem elektrolytischen Detektor. Daß die Wirkung des letzteren nicht oder jedenfalls nur zum kleinsten Teil als eine Bolometerwirkung aufgefaßt werden darf, hat Reich²⁾ hervorgehoben und vor allem darauf hingewiesen, daß bei dieser Anordnung leicht eine Erhöhung des Stromes auf das zehnfache eintreten kann, während die Widerstandsänderung des Elektrolyten infolge der Erwärmung unmöglich so groß sein kann.

Es gelang uns durch folgenden Versuch den direkten Nachweis hierfür zu erbringen. Wir verfahren dabei ähnlich wie Cremer³⁾, der in der erwähnten Arbeit Phosphorsäure und unterphosphorige Säure, deren Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bekanntlich nach Arrhenius bei höheren Temperaturen negativ werden, in die Kapillare brachte und zeigen konnte, daß gleichzeitig mit dem Umkehrpunkt der Leitfähigkeit eine Umkehrung im Zeichen des von ihm studierten Effektes eintritt. Im Gegensatz dazu zeigt eine mit unterphosphoriger Säure gefüllte Detektorzelle bei allen Temperaturen bis 94° eine deutliche *Zunahme* des Stromes bei der Reizung durch elektrische Wellen, während offenbar eine *Abnahme* hätte erfolgen müssen, wenn es sich um eine Bolometerwirkung handelte. In letzterem Falle müßte auch die Zelle, wenn sie statt mit einem Elektrolyten mit Quecksilber gefüllt wird, auf die Wellen reagieren, und zwar als Antikohärer wirken. Wir haben uns überzeugt, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr

1) R. A. Fessenden, Elektrotechn. Zeitschr. 24. p. 1015. 1903.

2) M. Reich, l. c.

3) M. Cremer, l. c.

die Wellen auf diese Zelle ohne Einfluß sind. Es ist also die Anwesenheit eines Elektrolyten an der Spitze wesentlich.

Auf eine andere Art der Erklärung hat Reich hingewiesen, indem er als Ursache der Wirksamkeit der Wellen ihre *depolarisierende Wirkung* ansieht. Er stützt diese Ansicht auf einige interessante Versuche, welche eine Verschiedenheit der Wirkung einer halben Welle, gebildet durch die nichtoszillatorische Entladung eines Kondensators, je nach dem Vorzeichen derselben konstatieren. Er hält es für wahrscheinlich, daß die Erscheinung in Zusammenhang steht mit der von Margules¹⁾, Ruer²⁾ u. a. untersuchten Auflösung von Platin, durch anodische Einwirkung von Gleichstrom und gleichzeitiger Wirkung von Wechselstrom. Wenn es nun auch möglich ist, daß beim Detektor, wenn die Spitze Anode ist, diese Erscheinung eintritt, so darf man jedenfalls nicht in der Auflösung des Platins die unumgängliche Bedingung sehen; denn es hat sich ja gezeigt, daß der fragliche Effekt bei den verschiedensten chemischen Vorgängen, bei Spitzen aus verschiedenen Metallen und vor allem auch, daß er bei der kathodischen Polarisation auftritt. Trotzdem sind ähnliche theoretische Überlegungen über die gleichzeitige Wirkung von Gleichstrom und Wechselstrom und die depolarisierende Wirkung des letzteren, wie sie Margules andeutet und Ruer genauer ausführt, wohl auch auf diesen Fall anwendbar.

Die im folgenden entwickelte Vorstellung gibt nicht nur eine, wie wir glauben befriedigende Erklärung der beobachteten Erscheinungen, sondern ermöglichte es uns auch, bei den unten besprochenen Versuchen mit Elementen die Wirksamkeit neuer Kombinationen vorherzusehen.

Trifft ein Wellenzug auf eine z. B. kathodisch polarisierte Spitze, so wird die anodische Komponente die Zelle leicht passieren und einen Teil des in der Elektrode und deren Umgebung angesammelten Wasserstoffs oxydieren und somit eine Depolarisation bewirken; die kathodische Komponente dagegen wird, da sie die schon vorhandene Polarisation erhöht, gar nicht oder wenigstens nur zum Teile hindurchgehen. Analoge

1) M. Margules, Wied. Ann. **65**. p. 629. 1898; **66**. p. 540. 1898.

2) M. Ruer, Zeitschr. f. phys. Chem. **44**. p. 81. 1903.

Betrachtungen gelten auch für eine anodisch polarisierte Spitze. Natürlich wird diese Wirkung nur bei einer nicht zu kleinen Dichte des Wechselstromes auftreten; es wird also bei den geringen Strommengen, um die es sich hier handelt, eine außerordentlich kleine Oberfläche der Elektrode die wichtigste Bedingung sein. Ferner ist klar, daß der Effekt in um so höherem Grade auftreten wird, je besser die Leitfähigkeit des Elektrolyten ist.

Nach dieser Auffassung verhält sich die Zelle den Wellen gegenüber einigermaßen ähnlich wie eine Zelle mit einer Aluminiumelektrode, welche bekanntlich den Wechselstrom unter gewissen Bedingungen nur in dem einen Sinne, wenn nämlich das Aluminium Kathode ist, hindurchgehen läßt und so den Wechselstrom in pulsierenden Gleichstrom verwandelt.¹⁾ Freilich liegt hier eine andere Ursache vor; es kann ja wohl gegenwärtig als sicher angesehen werden, daß es sich beim Aluminium nicht um eine Polarisation, sondern um einen Übergangswiderstand durch eine Oxydhaut oder etwas Ähnliches handelt²⁾, aber eine Analogie mit unserer Zelle liegt trotzdem vor und diese beruht eben auf der Undurchlässigkeit der einen Stromkomponente gegenüber.

Der direkte experimentelle Beweis für eine Herabsetzung der Spannung unter dem Einfluß der Wellen läßt sich aus der Tabelle auf p. 198—199 entnehmen; auch unsere anderen Versuche zeigten ausnahmslos eine Verminderung der Spannung. Diese Verminderung ist freilich in der Regel sehr klein und manchmal bei geringen polarisierenden Kräften kaum merklich. Da jedoch gerade in diesem Gebiet die primäre Spannung und die Gegenkraft der Polarisation sehr nahe gleich sind, muß die geringste Änderung der letzteren zu einer sehr erheblichen Zunahme der Stromstärke führen. Es muß dann auch bei höheren Spannungen, wenn die Polarisation ungefähr konstant geworden ist, die Wirksamkeit der Wellen abnehmen. In der Tat sieht man aus den Tabellen und den Kurven daß die relative Vermehrung mit steigender Stromstärke kleiner wird. Noch deutlicher ließ sich dies durch einen Versuch bestätigen,

1) Vgl. z. B. L. Graetz, Wied. Ann. 62. p. 323. 1897.

2) E. Lecher, Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 107. p. 740. 1898; A. M. Scott, Wied. Ann. 67. p. 407. 1899.

bei welchem mit 4 Volt polarisiert wurde. War die Spitze Kathode, so war die Wirkung überhaupt nicht mit Sicherheit wahrzunehmen, war die Spitze Anode, so bewirkte eine Reizung durch die elektrischen Wellen nur eine Erhöhung um etwa ein Viertel des Betrages, während wir bei kleineren Spannungen Erhöhungen bis auf mehr als das Zwanzigfache beobachteten. Es sind also nicht die Zellen mit Gasentwicklung, wie sie von Schlömilch verwendet worden sind, diejenigen mit dem günstigsten Wirkungsgrad, sondern im Gegenteil ist das Gebiet unterhalb der sichtbaren Gasentwicklung das empfindlichste, wenn man nicht den absoluten Wert des Ausschlages, sondern seine relative Vermehrung in Betracht zieht.

Versuche mit Elementen.

Auch ohne Anwendung einer äußeren elektromotorischen Kraft lassen sich Vorrichtungen herstellen, welche auf die Bestrahlung durch Wellen reagieren, was auch Schlömilch gefunden und kurz erwähnt hat. Wir stellten auch über diesen theoretisch eigentlich einfacheren Vorgang eine Anzahl von Versuchen an. Die Elemente stellten wir mittels U-förmiger Röhren her, in deren Biegung sich 20 proz. durch Agar gelatinierte Salpeterlösung befand. Die beiden Schenkel nahmen die Lösungen und die Elektroden auf. Die eine Elektrode war wieder eine feine Spitze und wurde hergestellt aus 0,2 mm starkem Kupfer- oder Silberdraht (von Hartmann & Braun), der ganz in Marineleim eingebettet war; der untere Querschnitt des Drahtes wurde durch Abschneiden freigelegt. Daß solche Spitzen auch aus anderen Metallen als Platin sich im Detektor als Kathoden bewährten, haben wir schon oben erwähnt; wir überzeugten uns vor Verwendung jeder Spitze, daß sie ungefähr ebenso reaktionsfähig war wie die Platinspitze.

Die Messung der Spannung kann hier nicht mehr mit dem Kapillarelektrometer erfolgen wegen der großen Polarisierbarkeit der kleinen Elektrode, sie wurde daher mit einem Dolezalekschem Quadrantelektrometer ausgeführt.

Die Elemente wurden geschlossen durch das Galvanometer und einen Graphitwiderstand von ungefähr 1 Million Ohm. Die Erzeugung und Zuleitung der Wellen erfolgte in gleicher Weise wie bei den früheren Versuchen.

Während dieser Versuche wurde wie früher die Intensität der Wellen kontrolliert; sie war während der ganzen Dauer recht konstant, so daß alle Versuche aufeinander beziehbar sind. Mit den früheren Resultaten sind sie jedoch nicht direkt vergleichbar, da der Ausschlag der Vergleichszelle um ein Drittel abgenommen hatte. Auf Grund dieser Angabe ist es also möglich, die folgenden Daten auf die früheren zu reduzieren.

Das Element

Kupferspitze|n-Kupfersulfat|Salpeter|n-Zinksulfat|Zink
ergab folgendes

Spannung		Stromstärke	
ohne Wellen	mit Wellen	ohne Wellen	mit Wellen
0,961 Volt	0,990 Volt	40,6	42,0

Diese und einige andere Versuche von ähnlichem Typus zeigten, was auch Schlömilch gefunden hatte, daß die Stromänderung durch die Wellen hier ebenfalls eintritt, aber sehr viel kleiner ist.

Gleichzeitig nimmt die Spannung zu, und zwar proportional der Stromstärke.

Mit dem früher entwickelten Erklärungsversuch scheint es zunächst nicht in Einklang zu stehen, daß eine unpolarisierbare Elektrode wie Kupfer in Kupfersulfat ebenfalls auf die Wellenreizung reagiert. Es ist jedoch zu beachten, daß eine so kleine Elektrode nicht mehr unpolarisierbar ist; es geht dies auch daraus hervor, daß die mit dem Elektrometer bei geschlossenem Element gemessene Spannung um mehr als ein Zehntel Volt zu klein ist.

Die auf p. 206 mitgeteilten Betrachtungen über Depolarisierung durch die Wellen lassen sich leicht für diesen Fall modifizieren; an Stelle der Polarisierung durch gelösten Wasserstoff oder Sauerstoff tritt hier diejenige durch Konzentrationsabnahme an der Spitze.

Ist diese Anschauung richtig, so muß es auch leicht sein, Elemente herzustellen, die eine viel stärkere Reaktionsfähigkeit zeigen als das Daniellelement; es sind dies die leicht polarisierbaren Elemente. Man braucht z. B. nur im Daniell das Kupfersulfat durch Schwefelsäure zu ersetzen, um eine höchst polarisierbare Anordnung zu haben. Durch sukzessives Hin-

zufügen von Kupferion geht die Polarisation mehr und mehr herunter.

Mit derartigen Elementen erhielten wir folgendes:

Tabelle III.

	Spannung			Stromstärke		
	1. ohne Wellen	2. mit Wellen	Verhältnis	1. ohne Wellen	2. mit Wellen	Verhältnis
Cu-Spitze äqu. n-H ₂ SO ₄ ; KNO ₃ ; äqu. n-ZnSO ₄ Zn	Volt 0,554	Volt 0,773	1,39	20,5	30,1	1,47
Zur H ₂ SO ₄ ein Tropfen Cu(NO ₃) ₂	0,804	0,950	1,18	27,5	34,3	1,25
Zusatz von Cu(NO ₃) ₂ bis zu merklicher Blaufärbung	0,834	0,970	1,17	29,2	35,0	1,20
Zusatz von Cu(NO ₃) ₂ bis zu starker Blaufärbung	0,847	0,914	1,08	34,9	37,5	1,07
Anstatt der H ₂ SO ₄ fast ge- sättigtes Cu(NO ₃) ₂	1,052	1,061	1,02	43,8	44,3	1,02

Aus der Tabelle sieht man zunächst, daß die relative Änderung der Spannung und der Stromstärke die gleiche ist, was auch als Beweis für die oben dargelegte Auffassung gelten kann, daß die Wellen die Polarisation und nicht etwa auch den Widerstand verändern. Ferner zeigt sie den auf theoretischem Wege vorausgesehenen Parallelismus zwischen Empfindlichkeit und Polarisierbarkeit.

Folgende ähnliche Resultate liefert das Smeeelement:

Platinspitze|n-H₂SO₄|n-ZnSO₄|Zn.

Spannung			Stromstärke		
ohne Wellen	mit Wellen	Verhältnis	ohne Wellen	mit Wellen	Verhältnis
0,509 Volt	1,125 Volt	2,2	25,0	50,0	2,0

Ferner wurden einige Oxydations- und Reduktionsketten untersucht; wir verwendeten hier statt des Zinks Quecksilber in Schwefelsäure, die mit Merkursulfat gesättigt war, als große Elektrode, nachdem auf die Natur und Spannung derselben natürlich nichts ankommt.

Tabelle IV.

Spannung			Stromstärke		
ohne Wellen	mit Wellen	Verhältnis	ohne Wellen	mit Wellen	Verhältnis
Platinspitze n-H ₂ SO ₄ mit etwas K ₂ Cr ₂ O ₇ n-H ₂ SO ₄ Hg ₂ SO ₄ Hg					
0,020	0,280	11,5	0,8	8,0	10
Platinspitze n-H ₂ SO ₄ mit etwas KMnO ₄ n-H ₂ SO ₄ Hg ₂ SO ₄ Hg					
0,121	0,411	3,4	4,4	15,2	3,5
Platinspitze n-NaOH mit SnCl ₂ n-H ₂ SO ₄ Hg ₂ SO ₄ Hg					
0,031	0,520	16,7	0,6	24	40

Oxydations- und Reduktionsketten reagieren also, wie man sieht, ungemein stark auf die Reizung durch Wellen; sie stehen also in keiner Weise hinter den Detektoren mit äußerer elektromotorischer Kraft zurück. Die sehr starke Polarisierbarkeit solcher Ketten mit einer kleinen Elektrode ist selbstverständlich; folgende Zahlen mögen davon eine Vorstellung geben:

Die oben angeführte Kette mit Bichromat zeigt im offenen Zustand 0,357 Volt, durch $1,2 \cdot 10^6 \Omega$ geschlossen 0,020 Volt.

Noch stärker ist die Abnahme bei der Zinnchlorürkette, die im offenen Zustand 1,012 Volt, durch $1,2 \cdot 10^6 \Omega$ geschlossen 0,031 Volt Spannung gibt.

Entsprechend stark sind daher, wie unsere theoretischen Erörterungen voraussehen ließen, die Wirkungen der Wellen.

Eine große Anzahl ähnlicher Versuche mit Konzentrationsketten, in denen eine Kupfer- bez. Silberspitze verwendet wurde, boten nichts prinzipiell Neues und gaben, wie zu erwarten, ziemlich kleine Wirkungen. Versuche mit komplexen und schwer löslichen Salzen, also an dem Ion des Elektrodenmetalles sehr armen Lösungen, gaben stärkere Effekte, die aber stark schwankend und daher wenig zuverlässig waren, was vielleicht auf den Angriff der Spitze oder der Kittung durch die Lösung bez. Bedeckung der Spitzenoberfläche mit dem unlöslichen Salz zurückzuführen ist.

Zusammenfassung.

Die Empfindlichkeit einer durch eine äußere elektromotorische Kraft polarisierten feinen Platinelektrode in Schwefel-

säure elektrischen Wellen gegenüber, tritt schon bei den geringsten polarisierenden Kräften auf; sie zeigt sich in einer Vermehrung der Stromstärke und gleichzeitig in einer Verminderung der Spannung.

Die Erscheinung tritt sowohl auf, wenn die Spitze Anode, als auch wenn sie Kathode ist, und ist nicht an einen bestimmten chemischen Vorgang gebunden. Bei gleichen Elektrolyten geht die Empfindlichkeit mit der Leitfähigkeit parallel.

Bei galvanischen Elementen verschiedener Kombination, deren eine Elektrode aus einer feinen Spitze bestand, fand bei Reizung durch elektrische Wellen eine Verstärkung des Stromes und gleichzeitige Erhöhung der Spannung statt.

Die Empfindlichkeit wuchs mit der Polarisierbarkeit der Spitze.

Die beobachteten Erscheinungen lassen sich durch Widerstandsänderung infolge der Stromwärme nicht erklären.

Eine befriedigende Erklärung gibt die Annahme, daß die Wirksamkeit der Wellen auf einer Depolarisation beruht.

Prag, Physik.-chem. Inst. d. k. k. deutschen Universität,
19. Juli 1904.

(Eingegangen 21. Juli 1904.)
