

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band X. Jahrgang 1880.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1880.

In Commission bei G. Franz.

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 1. Mai 1880.

Herr W. von Beetz sprach:

„Ueber die Natur der galvanischen Polarisation.“

Seit der Einführung des Quadrantelectrometers als Messinstrument zur Bestimmung electrischer Potentiale ist es möglich geworden, eine Reihe von Fragen auf Grund einfacherer und reinerer Versuche zu behandeln, als es bei Anwendung galvanometrischer Messmethoden geschehen konnte. Unter den hieher gehörigen Arbeiten ist besonders die ansehnliche Reihe von Untersuchungen, welche Herr Fr. Exner während der letzten Jahre in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie veröffentlicht hat, mit hervorragendem Interesse aufgenommen worden. Diese Untersuchungen nehmen den alten Streit der electrochemischen Theorie des Galvanismus gegen die Contacttheorie wieder auf: jenen Streit, welcher ganz erloschen schien seit der Zeit, zu welcher das Princip von der Erhaltung der

[1880. 4. Math.-phys. Cl.]

Energie sich allgemein Bahn gebrochen hatte. In der That gab es wohl seit jener Zeit keinen Contacttheoretiker mehr, welcher annahm, dass die blosse Thatsache des Contactes heterogener Körper miteinander die Quelle einer Electricitätserregung sei. So verschieden auch immer die Molecularvorgänge, welche bei einem solchen Contacte eingeleitet werden, gedacht werden mochten, so war doch die Ansicht ganz allgemein aufgenommen, dass einer jeden Stromesarbeit ein bestimmt begränkter chemischer Process entsprechen müsse und dass die bei diesem Processe auftretende Verbindungswärme als Maass der vorhandenen electromotorischen Kräfte dienen könne in sofern diese Wärme gleich ist dem Producte aus Stromstärke und electromotorischer Kraft. Die Literatur über die in dieser Richtung maassgebend gewordenen Arbeiten ist in Wiedemanns Lehrbuch des Galvanismus ebenso vollständig wie übersichtlich zusammengestellt. Wenn nun Herr Exner durch seine neuen mit dem Quadrantelectrometer ausgeführten Messungen nachweist, dass die Proportionalität zwischen Verbindungswärme und der an den Polen eines offenen Elementes auftretenden Potentialdifferenz überall aufrecht erhalten bleibe, so hat er damit auch im Sinne der Contacttheoretiker eine äusserst verdienstliche Arbeit geliefert, denn die bisherigen Experimentaluntersuchungen, welche denselben Zweck verfolgten, leiden zum Theil an ganz bedeutenden Schwächen. Das ist in erster Reihe von den Versuchsergebnissen zu sagen, welche Bosscha ¹⁾ einem Theile seiner sorgfältig durchgeführten Betrachtungen zu Grunde gelegt hat. Es sind dies die durch die Untersuchungen von Lenz und Saweljew ²⁾ gewonnenen Resultate. Bosscha wählte die von den genannten Physikern erhaltenen Data, weil dieselben

1) Poggend: Ann. CIII. p. 487 und CV. p. 396 (1858).

2) ebend: LXVII. p. 497 (1846).

auf Grund der Ohmschen Methode zur Bestimmung electromotorischer Kräfte gewonnen waren; von anderen Beobachtern mittelst der Compensationsmethode erhaltene dahin gehörige Zahlen konnte er deshalb nicht verwerthen, weil er für seine Betrachtungen das wirkliche Vorhandensein, nicht die Aufhebung eines Stromes, voraussetzen musste. Aber abgesehen davon, dass wir längst wissen, dass nach der Ohmschen Methode übereinstimmende Resultate garnicht gewonnen werden können, hatte ich gerade von den Untersuchungen von Lenz und Saweljew nachgewiesen³⁾, dass sie ganz unzuverlässige Ergebnisse liefern mussten. Die Erfahrung bestätigt das auf den ersten Blick: um nur ein Beispiel anzuführen, erwähne ich, dass jene Physiker die Polarisation des Platins in Chlor gleich Null fanden, während durch meine und Macaluso's⁴⁾ Versuche der bedeutende Betrag dieser Polarisation nachgewiesen worden ist. Auffallender Weise hat Bosscha diese Unzuverlässigkeit selbst bemerkt, ohne sich dadurch von der Benutzung der unzuverlässigen Zahlen abschrecken zu lassen. Er sah nämlich ein, dass der von den russischen Physikern gegebene Werth der electromotorischen Kraft eines Daniell-elementes zu klein sein müsse und nahm deshalb, um deren Data auf das Daniellelement als Einheit reduciren zu können, für dessen Kraft eine Zahl an⁵⁾, welche um 10 p. C. grösser ist, als die aus den directen Beobachtungen hervorgehende. Trotzdem hält er diese Beobachtungen doch für ohne Zweifel zuverlässiger⁶⁾, als die von Svanberg⁷⁾, was ich durchaus für ungerechtfertigt halte. Die auf einfachen Messungen beruhende Bestätigung des Princips die Erhaltung der Energie

3) Poggend: Ann. XC. p. 42 (1853).

4) Ber. d. k. sächs. Ges. d. W. 26. Juli 1873.

5) Poggend: Ann. CIII. p. 506 (1858).

6) ebend. p. 503.

7) ebend. LXXIII p. 298 (1848).

in der galvanischen Kette, welche Herr Exner geliefert hat, kann deshalb nur höchst willkommen sein.

Andrerseits kann ich durchaus nicht finden, dass die von Herrn Exner gewonnenen Resultate den bisherigen Anschauungen so vollständig zuwider laufen, wie er glaubt und dass da, wo sie wirklich denselben widersprechen, es unbedingt nöthig ist, das bisher als richtig Angenommene zu verwerfen. Ich will im Folgenden diejenige Reihe galvanischer Erscheinungen, welchen auch Herr Exner sein besonderes Augenmerk zugewandt hat, die Erscheinungen der galvanischen Polarisation und der electromotorischen Kraft der Gase in dieser Beziehung näher prüfen.

Zuvörderst muss ich vorausschieken, dass die Ansicht, welche ich über diese letztgenannte Kraft ausgesprochen habe, etwas Gemeinsames hat mit der des Herrn Exner. „Das führt uns auch zu einer anderen, bisher gar nicht beachteten und wie es mir scheint sehr wichtigen Thatsache“, sagt derselbe⁸⁾, „dass nämlich die Gase, die im Electrolyten frei werden, überhaupt garnichts mehr mit der Polarisation zu thun haben; nur durch ihr Verschwinden als Gase erzeugen Wasserstoff und Sauerstoff einen Polarisationsstrom.“ Und in einer zwei Monate früher erschienenen Arbeit⁹⁾ sage ich: „Ich glaube hiernach behaupten zu dürfen, dass wir es streng genommen mit einer electromotorischen Kraft der Gase nie zu thun haben, sondern entweder mit Spannungsdifferenzen, welche durch verschiedenartige Leitungsflüssigkeiten hervorgerufen werden, oder mit Veränderungen der Metalle durch solche Gase, welche ihren gastörmigen Zustand durch Occlusion in den Metallen oder durch Condensation auf deren Oberfläche ganz aufgegeben haben.“ Die Gase als solche betrachten wir also Beide als unbetheiligt an der Erregung electromotorischer Kräfte,

8) Wiener Sitzungsber. 11. Juli 1878.

9) Münchener Sitzungsber. 4. Mai 1878; Wiedemann: Ann. V. p. 18.

unter dem „Verschwinden der Gase als solcher“ haben wir uns freilich Verschiedenes gedacht. Nach Herrn Exner besteht dasselbe in der Verbindung der Gase miteinander, z. B. des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, eine Ansicht, die schon öfter ausgesprochen, aber immer wieder aufgegeben worden ist, denn die Vereinigung beider Gase wird ja bekanntlich nur beobachtet, wenn das Gaselement in sich geschlossen ist; es kann sich in der offenen Kette also nur um die Tendenz zu einer solchen Vereinigung handeln. Diese Tendenz als Maass und sogar als Quelle der electromotorischen Kraft anzusehen ist schon von Schoenbein¹⁰⁾ vorgeschlagen worden; eine solche Annahme ist mit dem Principe von der Erhaltung der Energie durchaus vereinbar und führt ebenfalls darauf, die Verbindungswärme als Maass der electromotorischen Kraft anzuerkennen.

Auch die Bemerkung, dass bei näherer Betrachtung der Unterschied zwischen dem Strome einer Hydrokette und dem der Polarisation vollkommen verschwinde, findet gewiss allgemeine Zustimmung. Von den Contacttheoretikern sind beide immer von demselben Gesichtspunkte aus behandelt und die electromotorischen Kräfte der Polarisation nach Poggendorffs¹¹⁾ Vorgang algebraisch zu den primären addirt worden. Dagegen ist mir die Verbindung des Polarisationsstromes mit dem primären Strome, wie sie Herr Exner¹²⁾ darstellt, nicht recht verständlich: „Man kann sagen, dass der Polarisationsstrom ein ebenso integrierender Bestandtheil bei der Electrolyse ist, wie der primäre Strom selbst. Es ist eine Electrolyse ohne dem einen ebensowenig möglich, als ohne dem andern.“ Man kann doch wohl nicht von der gleichzeitigen Existenz zweier Ströme im Kreise einer Kette

10) Poggend: Ann. XLIII. p. 89 (1838).

11) ebend.: LXVII. p. 528 (1846).

12) Wiener Sitzungsber. 9. Mai 1878. p. 8.

sprechen, in welchem eine Electrolyse stattfindet. Im ganzen Kreise ist ein bestimmtes Gefälle vorhanden, in welchem an zwei Stellen ein Sprung stattfindet; der Strom aber, welcher dadurch entsteht ist ein einziger und von einem Polarisationsstrome als solchem kann ich mir nur dann eine Vorstellung machen, wenn die Electroden unter sich verbunden werden.

Was den quantitativen Betrag der Polarisation betrifft, so hat Herr Exner gewiss vollkommen Recht, wenn er die Abweichungen in den von verschiedenen Physikern darüber gemachten Angaben vorzugsweise der mangelhaften Beachtung der die Electrolyse begleitenden Nebenumstände (Plattengrösse, Beschaffenheit der Zersetzungsflüssigkeit, secundäre chemische Vorgänge u. s. w.) zuschreibt. Wenn es sich nur um die Bestimmung des Polarisationsmaximums handelte, (und das war der am häufigsten behandelte Fall) so waren indess diese Abweichungen garnicht so erheblich; ich habe z. B. für die Polarisation von Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure gezeigt¹³⁾, dass die von den verschiedenen Beobachtern gefundenen Resultaten fast vollkommen übereinstimmen, wenn man zufällig untergelaufene Irrthümer beseitigt. Ich habe ferner, wie jetzt Herr Exner, darauf aufmerksam gemacht, dass wohl der über Erwarten hohe Betrag dieses Polarisationsmaximums der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zuzuschreiben sei.¹⁴⁾ Auch Bosscha¹⁵⁾ hat dieser Erscheinung eine längere Betrachtung gewidmet. Wenn es sich um Polarisationen handelte, welche diesen Maximalwerth nicht erreichten, so sind allerdings recht verschiedene Angaben gemacht worden und vor Allem ist es

13) Poggend. Ann. LXXVIII. p. 35 (1849).

14) ebend: XC. p. 64 (1853). Ich bemerke dazu, dass diese Arbeit zu der Zeit erschien, als man nach Baumert Ozon als ein Wasserstoffsuperoxyd betrachtete.

15) ebend.: CIII. p. 495 (1858).

richtig, dass gewöhnlich der Stromstärke durch welche und der Zeit, in welcher die Polarisation hervorgerufen wurde, mehr Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, als der electromotorischen Kraft der primären Kette. Dennoch ist durchaus die Bedeutung dieser Kraft für die möglicherweise zu erreichende Polarisationsgrösse nicht übersehen worden. Herr Exner sagt von seinen Beobachtungen: „Diese Zahlenreihen ergeben das interessante Resultat, dass bei allmählich anwachsender electromotorischer Kraft des primären Stromes die electromotorische Kraft der Polarisation in dem Maasse steigt, dass sie bis zu einem gewissen Momente jederzeit gleich ist der des primären Stromes.“ Dem entsprechend sage ich¹⁷⁾: „Der Strom einer Daniellschen Kette (von der Kraft 21,22) könnte nur so lange Wasserstoff und Chlor aus Salzsäure zwischen Platinelectroden entwickeln, bis deren Ladung ebenfalls = 21,22 ist, während das Maximum der Polarisation 21,99 sein müsste; denn wenn die beiden Kräfte einander gleich sind, hört jede weitere Wirkung auf.“ Und noch viel allgemeiner sagt Crova¹⁸⁾: „Solange die electromotorische Kraft der Säule, welche den Strom liefert, eine gewisse Grenze nicht erreicht hat, ist die electromotorische Kraft der Polarisation der der Säule gleich und wächst mit ihr von Null bis zu dieser Grenze. Wächst die electromotorische Kraft der Säule über diese Grenze hinaus, so beginnt die Gasentwicklung auf der Oberfläche der Platten, die Kraft der Polarisation fährt fort immer langsamer und langsamer zu wachsen und strebt schnell einem constanten Werthe zu.“ Hierin ist auch der Satz „wird ein Theil eines geschlossenen Kreises durch einen Electrolyten gebildet, so wird derselbe zersetzt, sobald im Kreise überhaupt eine

16) Wiener Sitzungsber. 28. Febr. 1878 p. 12.

17) Poggend. Ann. CX. p. 62 (1853).

18) Ann. d. chim. et de phys. (3) LXVIII p. 461 (1863).

electromotorische Kraft thätig ist“¹⁹⁾ schon als vollständig richtig anerkannt. Die Versuche des Herrn Exner bestätigen die eben ausgesprochenen Sätze in schlagendster Weise.

Ich habe den Satz von der Gleichheit der primären und secundären electromotorischen Kraft benutzt zur Prüfung der Methode, durch welche die Gesamtpolarisation eines Electrodenpaares gefunden wird durch die Summirung der an den beiden einzelnen Electroden auftretenden Polarisationen: einer Methode, welche Herr Exner unbedingt verwirft. Der Messapparat, dessen ich mich bediente, war ein Mascartsches Quadrantelectrometer von Carpentier in Paris. Die Ladung der Nadel geschah durch eine Zambonische Säule; die eine Hälfte der Quadranten war mit dem Erdboden und zugleich mit dem zweiten Pole der Zambonischen Säule verbunden, die andere mit einem isolirt aufgehängten Drahte, durch den das zu messende Potential dem Electrometer zugeführt wurde. Die Ablesung geschah mittelst Spiegel, Fernrohr und Scala, welche in einer Entfernung von 2 Metern vom Electrometer aufgestellt war. Durch Vertauschung der Zambonischen Säule mit einer schwächeren konnte das Instrument mehr oder weniger empfindlich gemacht werden. Die Aufstellung war so geregelt, dass die beiderseitigen durch gleiche Potentiale veranlassenden Ablenkungen nahezu gleich waren; Vorversuche hatten ferner gezeigt, dass die Ablenkungen den Potentialen direct proportional genommen werden durften. Die Scala konnte in ihrer Lage so verschoben werden, dass ihr Nullpunkt vor jeder Ablesung genau mit dem Fadenkreuz zusammenfiel.kehrte nach vollendeter Ablesung und nach hergestelltem Schlusse zwischen den beiden Quadrantenpaaren die Nadel nicht auf den Nullpunkt zurück, so wurde

19) Wiener Sitzungsber. 9. Mai 1878. p. 24.

die Beobachtung verworfen, denn die Annahme eines mittleren Nullpunktes ist wohl da erlaubt, wo die Verschiebung desselben durch Kräfte geschieht, welche während kurzer Zeiten als periodisch veränderlich angesehen werden dürfen, z. B. durch eine magnetische Directionskraft, nicht aber wenn die Veränderungen rein zufällig sind, z. B. wenn sie durch kleine Verschiebungen in der Bifilaraufhängung veranlasst sind. In der Regel war der Rückgang ein sehr vollständiger. Störungen im Gange des Instrumentes traten nur selten ein und konnten dann leicht beseitigt werden. Unter günstigen Umständen war der Ausschlag, welchen ein Daniellelement hervorbrachte $= 140$ mm. Ich werde im Folgenden die Ausschläge nicht selbst angeben, sondern dieselben mit Zugrundlegung des jedesmal beobachteten Ausschlages, den ein Daniellelement erzeugte, auf dessen electromotorische Kraft $= D$ reduciren.

Die Messmethode, deren ich mich bediente, ist die von Herrn Fuchs²⁰⁾ angegebene. Die electrolysirende Säule a (Fig. 1) wird mit den beiden Electroden e und e_1 verbunden, welche sich in getrennten Gefässen befinden. Die Gefässe sind durch ein Heberrohr mit einander verbunden, dessen Enden durch Pergamentpapier geschlossen sind. Durch mit destillirtem Wasser gefüllte, ebenso geschlossene Heberrohre stehen sie mit den ebenfalls mit Wasser gefüllten Gefässen w und w_1 in Verbindung. In dem Gefässe z befindet sich eine amalgamirte Zinkplatte in concentrirter Zinkvitriollösung. Diese Platte und die Lösung werden nach Bedürfniss durch andere Platten und Lösungen ersetzt. Wird nun die Flüssigkeit in z durch ein wieder mit Wasser gefülltes Rohr mit w verbunden und gleichzeitig e leitend mit dem Erdboden B , die Zinkplatte dagegen mit dem Electrometer E in Verbindung gebracht, so wird die Polarisation der

20) Poggend. Ann. CLVI. p. 156 (1875).

Electrode e allein und zwar während der Dauer des electrolysirenden Stromes gemessen; ebenso wird die Polarisation von e_1 allein gemessen, wenn das Wasserrohr von z nach w_1 gelegt und e_1 leitend mit dem Erdboden verbunden wird. Die Summe der beiden Polarisationen stellt nach bisheriger Ansicht die Gesamtpolarisation dar. Die Anordnung des Apparates sichert wohl vor dem Einwande, dass ein Zweig des zwischen e und e_1 circulirenden Stromes die electrometrische Messung stören könne. Bei den nächsten Versuchen befanden sich in e und e_1 und dem verbindenden Rohre immer dieselben Flüssigkeiten und waren die beiden Electroden an Substanz, Grösse und Gestalt einander so gleich als möglich. Um die Gesamtpolarisation zu finden ist es garnicht nöthig, die vor dem Eintritt der Polarisation vorhanden gewesene Spannungsdifferenz zwischen dem in z befindlichen Metalle und dem Metalle der Electroden zu kennen. Bestehen die Electroden aus Platin, welche in verdünnte Schwefelsäure taucht und nennen wir abgekürzt die ursprüngliche Spannungsdifferenz zwischen Zink in Zinkvitriollösung und Platin in verdünnter Schwefelsäure $Zn|Pt$, die Spannungsdifferenz zwischen Zink und durch Sauerstoff polarisirtes Platin $Zn|Pt_0$ und zwischen Zink und durch Wasserstoff polarisirtes Platin $Zn|Pt_H$, so ist die Gesamtpolarisation $Pt_0|Pt_H = Zn|Pt_0 - Zn|Pt_H$, so dass der Werth $Zn|Pt$ ganz ausser Betrachtung bleibt. Das ist, wenigstens zunächst, sehr wünschenswerth, denn wie dieser wahre Werth zu bestimmen ist, ist auch streitig. Die für die Versuche angewandten Platinplatten und Drähte wurden zuerst in Salpetersäure, dann in Wasser ausgekocht, ausgeglüht und dann in der verdünnten Schwefelsäure, welche als Electrolyt diente, ausgekocht. Die benutzten Kohlen waren Stäbe von Gaudouin in Paris von ausserordentlich gleichmässiger Structur und Reinheit. Sie wurden ebenfalls zuerst in Salpetersäure, dann in Wasser und zuletzt

in der verdünnten Säure, in der sie als Electroden dienen sollten, ausgekocht. Als primäre Kette diene bald ein Daniell-, bald ein Groveelement. Die electromotorische Kraft derselben wurde vor und nach dem Versuche gemessen und der Mittelwerth als der richtige angenommen.

In der folgenden Tabelle enthält die Spalte:

- „Electroden“ die Angabe über die in e und e_1 eintauchenden Platten, Drähte oder Stäbe,
- „Flüssigkeit“ die in e und e_1 und dem Verbindungsrohre enthaltene Flüssigkeit und zwar entweder H_2SO_4 = verdünnte Schwefelsäure (1 : 20), oder HCl = verdünnte Salzsäure (1 : 10),
- „Stromquelle“ enthält die Angabe des zersetzenden Elementes,
- „ a “ die electromotorische Kraft desselben für $1 D = 1$,
- „ z “ das im Gefässe z befindliche Metall und die Flüssigkeit in welche es taucht, die Lösungen jedesmal gesättigt genommen,
- „ p “ giebt die Polarisationen an, welche stattgefunden haben,
- „ e “ und „ e_1 “, die Spannungsdifferenzen zwischen z einerseits und e oder e_1 andererseits, also die Werthe $Zn | Pt_0$, $Zn | Pt_{II}$ u. s. w. und endlich
- „ a_1 “ die electromotorische Kraft dieser Polarisation, d. h. die Differenz $e - e_1$.

Electroden	Flüssig- keit	Strom- quelle	a	z	p	e	e ₁	a ₁
Kohlenstäbe	H Cl	1 Daniell	1,00	C HCl	C _{Cl} C _H	0,44	— 0,56	1,00
do.	do.	do.	1,00	Zn Zn SO ₄	C _{Cl} C _H	1,65	0,66	0,99
do.	do.	do.	1,00	Cu Cu SO ₄	C _{Cl} C _H	0,65	— 0,35	1,00
do.	do.	do.	1,00	Ag Ag NO ₃	C _{Cl} C _H	0,35	— 0,64	0,99
do.	do.	1 Grove	1,64	Zn Zn SO ₄	C _{Cl} C _H	1,90	0,31	1,59
do.	H ₂ SO ₄	1 Daniell	1,00	Zn Zn SO ₄	C ₀ C _H	1,77	0,80	0,97
Platinplatten	do.	do.	1,00	Zn Zn SO ₄	Pt ₀ Pt _H	1,99	1,00	0,99
do.	do.	1 Grove	1,67	Zn Zn SO ₄	Pt ₀ Pt _H	2,16	0,52	1,64
Wallastonel:	do.	1 Daniell	1,00	Zn Zn SO ₄	Pt ₀ Pt _H	2,01	1,04	0,97
do.	do.	1 Grove	1,69	Zn Zn SO ₄	Pt ₀ Pt _H	2,31	0,71	1,60
Platinplatten	do.	1 Grove	1,69	Cu Cu SO ₄	Pt ₀ Pt _H	1,29	— 0,34	1,63

Diese Zahlen können keinen Zweifel darüber lassen, dass die Methode der getrennten Bestimmung der Polarisationen an den einzelnen Electroden ebenfalls zum Zwecke führt. Von vorn herein verdient sie sogar den Vorzug vor der Methode der Wippe, weil bei letzterer vorausgesetzt wird, dass während der Zeit des Umlegens der Wippe die Polarisation nur unmerklich abnimmt. Die Uebereinstimmung zwischen den nach beiden Methoden erhaltenen Resultaten scheint aber diese Annahme wirklich zu rechtfertigen. Ich habe die Methode der getrennten Messung vielfach angewandt; da es aber hier nicht meine Absicht ist, neue Angaben über Polarisationsgrössen beizubringen, so will ich nur Einiges beiläufig erwähnen. Man kann den Einfluss der Stromdichte auf die einzelnen Electroden sehr gut erkennen: als zur Zersetzung von verdünnter Schwefelsäure durch ein Groveelement von der Kraft $a = 1,66$ D eine Platinplatte von 30 q. cm. einseitiger Oberfläche und ein dünner Platindraht angewandt wurden, war die Gesamtpolarisation a_1 immer $= 1,60$ D, die Platte mochte als Anode oder als Kathode dienen. Die Einzelpolarisationen waren aber in beiden Fällen verschieden. Wurde der Sauerstoff an der Platte entwickelt, so war $e = 2,12$ und $e_1 = 0,52$; wurde aber der Sauerstoff am Draht entwickelt, so war $e = 2,32$ und $e_1 = 0,70$. Im letzteren Falle war die Entwicklung von Wasserstoffsuperoxyd eine reichlichere gewesen.

Wurde die Electrolyse durch Ströme von grösserer Intensität und grösserer electromotorischer Kraft bewirkt, so ergaben sich die Maximalwerthe der Gesamtpolarisation ungefähr in derselben Höhe, wie sie Herr Exner mittelst der Wippe fand. Ueber 2,13 D fand ich dieselbe zwischen Platinplatten von 3 q. cm. einseitiger Oberfläche in verdünnter Schwefelsäure nicht, solange die Platten in getrennte Gefässe tauchten. Standen beide Platten in demselben Ge-

fässe,* so erhielt ich auch jetzt den Maximalwerth 2,3 D, wie er durch ältere Messungen gewöhnlich gefunden wurde. Auch Herr Tait²¹⁾ hat mittelst des Quadrantelectrometers und der Wippe bei Anwendung einer zersetzenden Batterie von acht Groveelementen denselben Werth gefunden, während er, übereinstimmend mit mir, die durch ein Groveelement erzeugte Polarisation = 1,64 D angiebt.

Ich komme nun zu der Frage: was hat man sich unter einer einseitigen Polarisation zu denken? Die Antwort darauf habe ich schon oben angeführt; soweit die Jone gasförmige Körper sind, habe ich die durch sie hervor-gebrachte electromotorische Erregung beschränkt auf ihren condensirten, absorbirten oder occludirten Zustand. Dass es hierbei nicht gleichgiltig ist, aus welchem Electrolyten die Gase entwickelt werden, wie Herr Exner bemerkt, ist gewiss richtig. Wir wissen ja auch, z. B. durch die gleichfalls mit dem Quadrantelectrometer ausgeführten Versuche von Peirce²²⁾, dass die electromotorischen Kräfte der Gase sich mit der angewandten Leitungsflüssigkeit ändern. Zu dieser, durch die sogenannte electromotorische Kraft der Gase hervorgebrachten Polarisation kommen indess noch eine ganze Reihe von Veränderungen sowohl der Electroden selbst, als der Umgebung derselben, die ich bei einer frühern Gelegenheit schon angedeutet habe.²³⁾ Manche dieser Veränderungen pflegte man sonst kaum mit dem Namen „Polarisation“ zu belegen: z. B. lässt sich bei der Zersetzung von Kupfervitriol zwischen Platinelectroden dieser Begriff im älteren Sinne nur auf die Anode anwenden, während die Kathode, die sich mit Kupfer bedeckt, einfach zu einem

21) Phil. Mag. (4) XXXVIII. p. 246 (1869). Durch ein Versehen steht bei Citirung dieser Arbeit in meiner Abhandlung Wiedem. Ann. V. p. 8 und Münch. Sitzungsber. 1878 p. 147: Graham statt Tait.

22) Wiedem. Ann. VIII. p. 98. (1879).

23) Poggend. Ann. XCIV. p. 204 (1855).

anderen Metalle wird. Es soll also auch hier nur von der Wirkung der ursprünglich gasförmigen Jonen die Rede sein.

Herr Exner sagt darüber²⁴⁾: „Es ist eine bekannte Thatsache, dass eine reine Platinplatte und eine mit Wasserstoff beladene einander in Wasser gegenübergestellt, einen Polarisationsstrom liefern; . . . es ist ein solcher aber niemals beobachtet worden; der Strom, von dem ich oben als von einer Thatsache sprach, ist immer nur in gewöhnlichem Wasser beobachtet worden und ich ziehe es keinen Moment in Zweifel, dass derselbe seinen Ursprung der Oxydation des Wasserstoffs durch im Wasser gelösten Sauerstoff verdankt.“ Dieser Satz ist ebensoschwer zu beweisen, wie zu widerlegen. Die Beobachter, welche sich mit der electromotorischen Kraft der Gase beschäftigt haben, sind doch wohl nicht ganz so nachlässig gewesen, wie Herr Exner meint. In der Beschreibung unserer Versuche ist überall darauf hingewiesen, dass die Leitungsflüssigkeit von Luft durch Auskochen befreit wurde, also kein „gewöhnliches“ Wasser war. Aber freilich, ganz luftfrei ist das Wasser dadurch nicht geworden. Ich habe jetzt folgenden Versuch angestellt: In die beiden Schenkel eines $\vee$ förmig gebogenen Glasrohres wurden zwei Platindrähte eingeschmelzt. In der Convexfläche der Biegung des Rohres befand sich eine Oeffnung. Die Drähte wurden durch Abkochen in Salpetersäure, Wasser und verdünnter Schwefelsäure gereinigt, auf die gewöhnliche Weise platinirt, zur Entfernung etwa aufgenommenen Wasserstoffs als Anoden benutzt und abermals in verdünnter Schwefelsäure abgekocht. Nun wurde das Rohr ganz in verdünnte Schwefelsäure gelegt, die es vollkommen füllte; die Säure wurde zum Sieden gebracht, wobei das Rohr so gelegt war, dass austretende Gase aus der Oeffnung entweichen mussten. Dann wurde das ganze

24) Wiener Sitzungsber. 11. Juli 1878 p. 43.

Gefäß mit Flüssigkeit und Rohr in den Recipienten einer Quecksilberluftpumpe gebracht, die Flüssigkeit durch Evacuiren längere Zeit im Sieden erhalten und endlich das Ganze zwei Tage lang im Vacuum gelassen. Sobald das Gefäß aus dem Vacuum genommen war, wurde der eine Schenkel mit electrolytisch entwickeltem Wasserstoff gefüllt und die Oeffnung sofort unter Wasser mit Baumwachs luftdicht verklebt. Nun wurde der eine Draht mit dem Erdboden, der andere mit dem Electrometer verbunden. Es zeigte sich eine Potentialdifferenz von 0,50 D. Nach 1 Minute war dieselbe auf 0,60, nach 5 Minuten auf 0,70 und nach 10 Minuten auf 0,82 D gestiegen, bei welcher Höhe sie nahezu constant war. Nach einer halben Stunde zeigte sich eine Abnahme der Differenz. Dieser Vorgang entspricht ganz dem zu erwartenden: das Platin brauchte eine Zeit, um Wasserstoff in sich aufzunehmen; dann aber war der Betrag der Spannungsdifferenz auch derselbe den früher ich (0,81 D) und neuerdings Peirce (0,807 D) gefunden haben. Allmählich vertheilt sich durch Diffussion Wasserstoff auch bis zum anderen Drahte, und damit muss die Potentialdifferenz abnehmen. Man kann gegen diesen Versuch wieder einwenden, die Luft sei eben doch noch nicht aus der Flüssigkeit und der Sauerstoff aus dem Platinschwamm entfernt gewesen. Mittel, das noch besser zu bewirken, sind mir nicht bekannt.

Der Einfluss der Luft, bezüglich des freien Sauerstoffs in der Leitungsflüssigkeit auf die Electricitätserregung in der Kette ist schon oft in Betracht gezogen worden und zwar ist derselbe bald als unmittelbar die Erregung fördernd, bald als die Polarisation vermindernd angesehen worden. Ich habe die Ergebnisse der älteren, lange Zeit vor de Fouvielle und Deherain (welche Herr Exner citirt) angestellten Beobachtungen von Biot und Cuvier, sowie der späteren von Adie und die von de la Rive darauf ge-

bauten Schlüsse zusammengestellt und dann aus meinen eigenen Versuchen den Schluss gezogen, dass der Sauerstoff nicht primär zur Stromerzeugung beitrage, sondern secundär durch Beseitigung des Wasserstoffs an der negativen Platte des Elementes.²⁵⁾ Herr Exner, der das Vorhandensein einer Spannungsdifferenz zwischen reinem und mit Wasserstoff bekleidetem Platin überhaupt nicht zugiebt, bestreitet natürlich auch den Vorgang der Depolarisation und damit auch die Erklärung, welche ich von der depolarisirenden Wirkung der Superoxyde gegeben habe.²⁶⁾ „In Wahrheit“, sagt er, „wächst die electromotorische Kraft deshalb, weil der Wasserstoff wieder zu Wasser oxydirt wird.“²⁷⁾ Dasselbe nehme ich doch selbstverständlich auch an; die ganze Depolarisation liegt in der Verhinderung des freien Auftretens von Wasserstoff und dies Auftreten ist eben dann verhindert, wenn sich derselbe mit dem vorhandenen Sauerstoff zu Wasser verbindet. Der Unterschied zwischen unseren Anschauungen besteht nur wieder darin, dass ich die durch die Depolarisation eingetretene Veränderung in der Potentialdifferenz in Betracht gezogen habe, Herr Exner aber die derselben äquivalente Veränderung im Wärmeprocess. Dasselbe kann man ferner sagen von den Vorgängen in den bisher sogenannten inconstanten Ketten. Herr Exner berechnet die electromotorische Kraft eines in verdünnte Schwefelsäure tauchenden $\text{Zn}|\text{Pt}$ paares aus der bei der Auflösung von Zink in verdünnter Schwefelsäure erzeugten und der bei der Zersetzung von Wasser verbrauchten Wärme²⁸⁾; sie muss nach dieser Berechnung = 0,732 D sein und in der That zeigt sich, dass ein derartiges Element, nachdem es einige Zeit geschlossen war, die Kraft 0,73 D annimmt.

25) Poggend. Ann. LXXIV. p. 381 (1848).

26) Poggend. Ann. CL. p. 535 (1873).

27) Wiener Sitzungsber. 11. Decemb. 1879. p. 18.

28) ebend. p. 3.

Hieraus schliesst nun Herr Exner, dass es gar keine inconstanten Elemente gebe, dass vielmehr die viel grösseren Anfangskräfte, welche an solchen Elementen beobachtet worden sind, dem Umstande zuzuschreiben waren, dass die Leitungsflüssigkeit Sauerstoff enthielt, der zur Verbrennung des Zinks verbraucht wird. Ist das geschehen, so tritt erst die wahre, dem chemischen Processe äquivalente electromotorischen Kraft auf, und diese ist eben 0,73 D. Ich kann mich mit der, sich hieran anschliessenden Erörterung nicht einverstanden erklären. Herr Exner meint nämlich, wenn, wie aus meinen Angaben hervorgehe, die durch Polarisation des Platins in einem $\text{Zn}|\text{Pt}$ elemente erzeugte Gegenkraft = 0,81 D wäre, so müsste die effective Kraft desselben negativ sein, was eine Unmöglichkeit wäre. Gewiss wäre das eine Unmöglichkeit, aber der Vorgang ist ja auch ganz anders gedacht. Entweder ist die wahre electromotorische Kraft des Elementes = 0,73 D und die höher beobachtete nur der Wirkung des vorhandenen Sauerstoffs zu verdanken, oder die wahre Kraft ist eben jene hohe, welche erst durch die Wasserstoffpolarisation auf 0,73 D hinabgedrückt wird. Im ersteren Falle hat der Sauerstoff, solange er noch vorhanden ist, dazu gedient, von der im Elemente erzeugten Wärmemenge nicht soviel wieder verbrauchen zu lassen, wie nachher verbraucht wird, wenn der Sauerstoff erschöpft ist; im zweiten Falle hat sich die Spannungsdifferenz $\text{PtH}|\text{Pt}$ von der $\text{Zn}|\text{Pt}$ subtrahirt, nicht von 0,73 D, sondern von der beobachteten Anfangskraft; das numerische Resultat muss aber beidemale dasselbe bleiben. Um dies zu prüfen, lege ich die von mir vor einunddreissig Jahren gefundenen Zahlen zu Grunde, wie sie von Wiedemann auf die Daniellereinheit überrechnet angegeben sind.²⁹⁾ Hienach ist die electromotorische Kraft $\text{Zn}|\text{Pt} = 1,539 \text{ D}$, die Kraft

29) Wiedemann. Galvanismus (2) I p. 384 und 407.

$\text{PtH}|\text{Pt} = 0,814 \text{ D}$, also die Differenz $= 0,725 \text{ D}$. Wird das Niederschlagen von Zink auf die Platinplatte vermieden, so kommt auch nach meinen Versuchen die electromotorische Kraft der Zinkplatinplatte nicht weiter herunter und da $0,73 \text{ D}$ die der Auflösungswärme des Zinks entsprechende electromotorische Kraft ist, so scheint es in der That, als sei diese Wärme das einzige Maass, bezüglich die einzige Quelle der Kraft nicht nur der sogenannten inconstanten Zinkplatinplatten, sondern aller solcher Elemente, in denen das positive Metall Zink, das negative irgend ein anderes ist, das dann lediglich die Rolle eines Leiters zu spielen hat, an der Erregung der Electricität aber gar keinen Antheil nimmt. Die Versuche, welche Herr Exner mit einer Zinkkupferplatte angestellt hat, die ebenfalls genau die electromotorische Kraft $0,73 \text{ D}$ zeigte, haben diese Anschauung bestätigt.

Hier weichen nun aber meine Erfahrungen von denen des Herrn Exner ab. Ich führte eine Reihe von Messungen aus, bei denen eine amalgamirte Zinkplatte in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure tauchte. Durch ein weites, unten geschlossenes Heberrohr war dieses Gefäss mit einem zweiten verbunden, das dieselbe Flüssigkeit enthielt, und in welches abwechselnd eine frisch gereinigte Platinplatte und eine ebenfalls frisch gereinigte Kupferplatte getaucht wurde. Im letzten Versuch war das Kupfer galvanoplastisch niedergeschlagen. Die Platten waren 1 cm breit und tauchten 4 cm tief in die Flüssigkeit. Die beobachteten electromotorischen Kräfte waren:

Zinkplatin				Zinkkupfer			
	offen	geschlossen	p		offen	geschlossen	p
	1,51	0,72	0,79		0,99	0,45	0,54
	1,49	0,71	0,78		0,99	0,46	0,53
	1,50	0,71	0,79		0,99	0,44	0,55
	1,56	0,73	0,83		0,95	0,47	0,54
Mittel	1,52	0,72	0,80		0,98	0,46	0,54

Die in der Spalte „geschlossen“ stehenden Zahlen wurden beobachtet, wenn das Element 3 Minuten lang geschlossen gewesen war. Bei diesem kurzen Schlusse war an ein Ueberwandern des Zinks noch nicht zu denken. Der dritte und vierte Versuch wurden ausserdem mit ganz neuen Säuren ausgeführt. Ich vermuthete, dass der Grund, weshalb ich die Kraft $\text{Zn}|\text{Cu}$ kleiner gefunden hatte, als die $\text{Zn}|\text{Pt}$, in einer Oxydation des Kupfers durch directen Angriff zu suchen sei und ersetzte deshalb die Kupferplatte durch eine Silberplatte, bei welcher eine solche Befürchtung ausgeschlossen ist. Die Messungen ergaben:

Zinksilber

	offen	geschlossen	p
	1,26	0,51	0,75
	1,27	0,54	0,73
	1,20	0,52	0,68
	1,21	0,49	0,72
Mittel	1,23	0,51	0,72

Also auch das Zinksilberelement geht in seiner Kraft weiter hinab, als das Zinkplatinelement.

Um in der Wahl des negativen Metalles noch grösseren Spielraum zu gewinnen, wählte ich als positives statt des Zinks Natrium. In ein poröses Thongefäss wurde ein dicker Brei von Natriumamalgam gebracht, in welchen ein Platindraht tauchte. Die übrige Zusammenstellung war dieselbe wie zuvor und es konnten nun als negative Metalle Platten von Platin, Silber, Kupfer oder amalgamirtem Zink angewandt werden. Gefunden wurde:

Natriumplatin				Natriumsilber			
	offen	geschlossen	p		offen	geschlossen	p
	2,41	1,37	1,04		2,04	1,20	0,84
	2,31	1,34	0,97		2,16	1,30	0,86
	2,25	1,30	0,95		2,00	1,18	0,82
	2,28	1,32	0,96		2,02	1,21	0,84
Mittel	2,31	1,33	0,98		2,05	1,22	0,83

Natriumkupfer			Natriumzink		
offen	geschlossen	p	offen	geschlossen	p
1,74	1,12	0,62	0,77	0,66	0,11
1,86	1,21	0,65	0,77	0,67	0,10
1,77	1,09	0,66	0,78	0,70	0,08
1,79	1,14	0,65	0,82	0,70	0,12
Mittel 1,79	1,14	0,65	0,78	0,68	0,10

Vergleicht man die Kräfte, welche an den mit Zink construirten Elementen gefunden wurden mit denen der zugehörigen Natriumelemente, so findet man das auf Combinationen von Metallen mit Flüssigkeiten ausgedehnte Gesetz der Spannungsreihe bestätigt. Die oben gefundenen Mittelwerthe sind nämlich für die Combinationen

		Pt	Ag	Cu	
offen	{ Na	2,31	2,05	1,79	
	{ Zn	1,52	1,23	0,98	
Na Zn =		0,79	0,82	0,81	gefunden 0,78
geschlossen	{ Na	1,33	1,22	1,14	
	{ Zn	0,72	0,51	0,46	
Na Zn		0,61	0,71	0,68	gefunden 0,68

Der Unterschied zwischen den electromotorischen Kräften eines geschlossenen Natriumplatin- und eines geschlossenen Natriumzinkelementes sind so gross, dass an einen zufälligen Grund der Abweichung gar nicht gedacht werden kann. Dagegen ist das in Rede stehende Beispiel ganz dazu geeignet, die Frage zu erörtern, ob nicht durch Oxydation auch der negativen Platte die geringere electromotorische Kraft sich erklären lasse. Wenn sich nämlich nicht nur das Natrium, sondern auch das Zink in der verdünnten Schwefelsäure auflöst, so kommt zur Berechnung der electromotorischen Kraft des Elementes nicht nur die Auflösungswärme des Natriums, sondern auch die des Zinks in Betracht. Ich amalgamirte zwei gleich grosse Zinkplatten

ganz gleichförmig und verband die eine in der angegebenen Weise mit Natriumamalgam zu einem Elemente, das ich 17 Stunden lang mit kleinem Widerstande geschlossen liess, während die andere Platte dieselbe Zeit hindurch in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure tauchte, ohne sich in irgend einem galvanischen Verbinde zu befinden. Nach der angegebenen Zeit wurden die Flüssigkeiten aus der Umgebung beider Zinkplatten geprüft. Die in der Kette gestandene Flüssigkeit zeigte mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelammonium versetzt kaum eine Spur einer Trübung, die andere gab einen dicken Niederschlag von Schwefelzink. Eine Wiederholung des Versuches ergab das gleiche Resultat. Nur wenn Zinkplatte und Natriumamalgam sich nahe bei einander in demselben Gefässe befanden, wurde auch das Zink in der Kette angegriffen; die Säure hatte sich dabei lebhaft erhitzt. Es ist also nachgewiesen, dass auch das Zink, wenn es die Rolle des negativen Mettalles in der Kette spielt, von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, oder, um den sonst üblichen Ausdruck zu gebrauchen, dass es durch seine Verbindung mit einem positiveren Metalle vor Angriff geschützt wird. Demnach ist in dem Verhalten des Zinks und des Platins dem Natrium gegenüber ebensowenig ein Unterschied zu vermuthen, wie in dem des Silbers und Kupfers. Alle sollten nur die Rolle von Leitern spielen und die electro-motorische Kraft des Natriumzinkelementes berechnete sich ganz ebenso, wie die des Natriumplatinelementes. Ich bin hiernach ganz ausser Stande, die grossen Unterschiede, welche ich gefunden habe, anders zu erklären, als man es bisher gethan hat: mit Rücksicht auf die verschiedenen Rollen, welche dem negativen Metalle selbst zugewiesen sind.

Ich habe meinen vorstehenden Tabellen noch eine Spalte „p“ beigefügt. Dieselbe gibt jedesmal die Differenz der zwei kurz hintereinander beobachteten Werthe für die

electromotorische Kraft der offenen und der geschlossenen Elemente, d. h. nach der hergebrachten Ansicht die Werthe der Polarisation der negativen Platte durch Wasserstoff. Beim stärkeren Natriumplatinelement ist sie stärker als beim schwächeren Zinkplatinelement, am Platin ist sie stärker, als am Silber, am Kupfer oder gar am Zink. Wurden die Elemente nach dem Schlusse geöffnet, so stellte sich die ursprüngliche electromotorische Kraft bei den Silber-, Kupfer- und Zinkelementen sehr bald, bei den Platinelementen nur ganz langsam wieder her. Während z. B. ein Natriumzinkelement offen die Kraft 0,77 D, geschlossen 0,66 D hatte, zeigte es nach einer Oeffnung von $\frac{1}{2}$ Minute schon wieder 0,76 D. Ein Natriumplatinelement, das offen die Kraft 2,25, geschlossen 1,30 D hatte, war in $\frac{1}{2}$ Minute nur bis 1,53, in 3 Minuten nur bis 1,55 D in die Höhe gekommen, nach älterer Anschauung deswegen, weil das Platin Wasserstoff occludirt enthielt, die anderen Metalle nicht. Man kann indess die Occlusion des Wasserstoffes auch zugeben, ohne dessen polarisirende Kraft anzuerkennen. Die verschiedene Geschwindigkeit, in der sich die Elemente erholen, wäre dann so zu deuten, dass an den anderen Metallen, die keinen Wasserstoff occludiren, der aus der Luft in die Flüssigkeit eintretende Sauerstoff sich eher merklich mache, als am Platin.

Nach den gewonnenen Resultaten fragt es sich nun weiter, ob nicht der Begriff einer Polarisation als einer selbstständig und zwar an den einzelnen Platten auftretenden electromotorischen Kraft doch aufrecht erhalten werden dürfe. Nach Herrn Exner hat sie „gar keinen Sinn.“ Er verwirft die Messung der an den einzelnen Platten auftretenden Polarisation auf das Bestimmteste. „Das Vorstehende“ sagt er³⁰⁾ genügt auch zur Characterisir-

30) Wiener Sitzungsber. 11. Juli 1878 p. 44.

ung der so oft angewendeten Methode zur Bestimmung der Polarisation in nur einem Gase, z. B. des Platins in Wasserstoff dadurch, dass der Sauerstoff zur Oxydation der zweiten Electrode verwendet wird; es ist für den Werth der Polarisation aber keineswegs gleichgiltig, welches Metall oxydirt, respective bei Bildung der Polarisation wieder reducirt wird.“ Ich kann nicht finden dass Herr Exner sich von der Richtigkeit dieses Satzes auf experimentellem Wege überzeugt hat; es scheint nicht so. Da der Satz für die ganze Annahme einer selbstständigen Polarisation ein fundamentaler ist, so schien mir doch die Anstellung einer Probe dringend nothwendig. Die folgenden Versuchsreihen, welche diese Probe zu liefern bestimmt sind, unterscheiden sich von den früher beschriebenen dadurch, dass in den Stromkreis zwei Zersetzungsapparate hintereinander eingeschaltet wurden, und dass die zu einem Zersetzungsapparate gehörigen Electroden nicht immer einander gleich waren. Der eine Apparat ist aus den Zellen e und e_1 (Fig. 2), der andere aus ε und ε_1 zusammengesetzt. Die Heberöhren, welche die beiden zueinandergehörigen Gefässe verbinden, waren immer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Die Electroden waren bald amalgamirtes Zink in concentrirter Zinkvitriollösung, bald Kupfer in concentrirter Kupfervitriollösung, bald Silber in Silbernitratlösung, bald Platin in verdünnter Schwefelsäure. Die Gefässe e und e_1 , ε und ε_1 waren durch Wasserröhren mit den Wassergefässen w_1 , w_2 , w_3 und w_4 verbunden. Sollte nun die Polarisation einer der vier gleichzeitig angewandten Electroden gemessen werden, z. B. die von e , so wurde das zugehörige Gefäss w_1 durch ein Wasserrohr mit dem Gefässe z verbunden, das wiederum amalgamirtes Zink in Zinkvitriollösung enthielt, ferner wurde die Verbindung zwischen der betreffenden Electrode e und dem Erdboden B und die Verbindung von

z mit dem Electrometer E hergestellt. Es war nun leicht die Polarisation aller vier Electroden nach einander zu messen.

In den folgenden Tabellen sind zuerst die Potentialdifferenzen zwischen der Normalzelle z und den vier der Reihe nach eingeschalteten Electroden angegeben, gemessen bevor der Stromkreis geschlossen war und kurz bezeichnet durch $z|Zn$, $z|Cu$, $z|Ag$, $z|Pt$, je nachdem e, e_1 , ε , ε_1 eine der oben angegebenen Combinationen enthielten. Die für diese Versuche benutzten Platinplatten waren nach der Reinigung mit Säuren ausgeglüht, aber nicht als Anoden angewandt worden. In der zweiten Zeile stehen dann die zugehörigen Potentialdifferenzen, gemessen während der Strom geschlossen war und bezeichnet durch $z|Zn_0$, $z|Cu_0$, $z|Ag_0$, $z|Pt_0$, wenn die betreffende Electrode mit dem Sauerstoffpol, durch $z|Zn_H$ u. s. w., wenn sie mit dem Wasserstoffpol verbunden war. Die dritte Zeile endlich enthält die Potentialdifferenzen zwischen der reinen Electrode und der polarisirten, also $Zn|Zn_0$, $Cu|Cu_0$ u. s. w. d. h. diejenigen Grössen, welche gefunden werden sollten. Die beiden zuerst genannten Electroden bilden immer den ersten Zersetzungsapparat ee_1 , die beiden letzten den zweiten $\varepsilon\varepsilon_1$. Alle Zahlen sind auf $D=1$ bezogen.

I. 4 Grove. Electroden: $Zn|Pt$ und $Cu|Pt$.

$z Zn$	—0,07	$z Pt$	1,51	$z Cu$	0,98	$z Pt$	1,49
$z Zn_H$	—0,08	$z Pt_0$	2,59	$z Cu_H$	0,95	$z Pt_0$	2,57
$Zn Zn_H$	—0,01	$Pt Pt_0$	1,08	$Cu Cu_H$	—0,03	$Pt Pt_0$	1,08

II. 4 Grove. Electroden: $Zn|Pt$ und $Pt|Pt$.

$z Zn$	—0,06	$z Pt$	1,41	$z Pt$	1,41	$z Pt$	1,41
$z Zn_H$	—0,07	$z Pt_0$	2,39	$z Pt_H$	0,44	$z Pt_0$	2,39
$Zn Zn_H$	—0,01	$Pt Pt_0$	0,98	$Pt Pt_H$	—0,97	$Pt Pt_0$	0,98

III. 3 Grove. Electroden: Zn | Pt und Cu | Pt.

z Zn	0,02	z Pt	1,44	z Cu	1,00	z Pt	1,43
z Zn ₀	0,03	z Pt _H	0,68	z Cu ₀	1,02	z Pt _H	0,57
Zn Zn ₀	0,01	Pt Pt _H	— 0,86	Cu Cu ₀	0,02	Pt Pt _H	— 0,86

IV. 3 Grove. Electroden: Zn | Pt und Ag | Pt.

z Zn	0,02	z Pt	1,42	z Ag	1,35	z Pt	1,40
z Zn ₀	0,04	z Pt _H	0,57	z Ag ₀	1,36	z Pt _H	0,58
Zn Zn ₀	0,02	Pt Pt _H	— 0,85	Ag Ag ₀	0,01	Pt Pt _H	— 0,82

V. 4 Grove. Electroden: Zn | Pt und Pt | Pt.

z Pt	1,35	z Pt	1,35
z Pt _H	0,49	z Pt _H	0,40
Pt Pt _H	— 0,86	Pt Pt _H	— 0,86

VI. Dieselbe Combination.

z Pt	1,35	z Pt	1,35
z Pt ₀	2,36	z Pt ₀	2,37
Pt Pt ₀	1,01	Pt Pt ₀	1,02

Aus dieser Tabelle ist Folgendes ersichtlich: In einem jeden Strom, also bei gleichbleibender Intensität und gleichbleibender electromotorischer Kraft, ist die Polarisation zweier Platinplatten vollständig die gleiche, denselben mag als andere Electrode wieder eine Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure, eine Zinkplatte in Zinkvitriollösung, eine Kupferplatte in Kupfervitriollösung oder eine Silberplatte in Silbernitratlösung gegenüberstehen und zwar gilt das sowohl für die Polarisation durch Sauerstoff, als für die durch Wasserstoff. Die erhaltenen Zahlen sind noch immer nicht Maximalwerthe besonders nicht in den Fällen, wo die primäre electromotorische Kraft durch die entgegengesetzte Anordnung der Electroden geschwächt

wurde, sie fallen aber fast genau mit den von Gaugain³¹⁾ gefundenen Zahlen zusammen.

Was die gleichzeitige Polarisation der gegenüberstehenden Platte von Zink, Kupfer oder Silber betrifft, so erweist sich dieselbe als äusserst gering. Ganz unpolarisierbar ist bei so starken Strömen natürlich auch das Zink nicht mehr, aber immerhin sind diese Polarisationen stets so schwach, dass nur ein äusserst unbedeutender Fehler gemacht worden ist, wenn in älteren Arbeiten nur die Polarisation der einen Electrode gemessen wurde, während man die der anderen ganz beseitigt glaubte. Ich bemerke auch noch, dass alle jene Messungen in eine Zeit fallen, in welcher die Angaben du Bois-Reymonds³²⁾, welche die geringe Zahl wirklich unpolarisirbarer Combinationen kennen lehrten, noch nicht vorhanden waren. Mag man jetzt die auftretenden Polarisationen definiren, wie man will; die Methode ist gerechtfertigt und die oben angeführten Resultate widersprechen bestimmt dem verwerfenden Urtheile des Herrn Exner. Ich glaube daher auch die verschiedenen Epitheta ornantia, mit welchem derselbe unsere Methode beehrt hat, als da sind „absurd“, „vollkommen unrichtig“, „ganz ohne Sinn“ als nicht ganz wohl angebracht bezeichnen zu dürfen. Und wenn die Abschwächung der electromotorischen Kraft einer inconstanten Zinkplatinplatte vorher zweideutig schien, so kann man wohl etwas Aehnliches von den eben mitgetheilten Versuchsergebnissen nicht sagen. Wollte man auch die Polarisation einer Platinplatte durch Wasserstoff wieder einer Beseitigung des Sauerstoffs zuschreiben, so sehe ich doch nicht, wie man etwas Analoges gegen die Polarisation einer Platinplatte durch Sauerstoff beibringen könnte, welche ebenfalls ganz gleich

31) Compt. rend. XLI. p. 1166 (1855).

32) Berl. Monatsb. 1859. p. 443.

gefunden wird, die gegenüberstehende Platte mag eine polarisirbare oder eine unpolarisirbare, sie mag Platin, Zink oder Kupfer sein. Ich muss danach den Begriff der Polarisation überhaupt, wie er bis jetzt allgemein gefasst wurde, auch jetzt noch aufrecht erhalten. Auch ist es eine nicht zu unterschätzende Stütze für die hergebrachte Anschauung, dass die auf dieselbe basirten ferneren Untersuchungen zu Resultaten geführt haben, die mit der Erfahrung vollständig übereinstimmen; ich erinnere nur an F. Kohlrausch's Untersuchungen über die electromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten.³³⁾

Es kommt mir nicht in den Sinn, auf Grund der gewonnenen Resultaten den Kampf der Contacttheorie gegen die electrochemische wieder aufnehmen zu wollen. Ich würde das für ein sehr verkehrtes Beginnen halten. Ich weise lediglich die unter bestimmten Umständen vorhandenen Potentialdifferenzen nach und zweifle keinen Augenblick daran, dass dem Ausgleiche derselben, dem Strome, ein aequivalenter chemischer Vorgang und ein aequivalenter Wärmeprocess entsprechen wird. Und wenn wir durch die späteren Versuche des Herrn Exner³⁴⁾ erfahren, dass auch der voltasche Fundamentalversuch, der wohl von keinem Contacttheoretiker als ein in befriedigender Weise erklärter angesehen wird, sich auf einfache chemische Vorgänge reduciren lässt, so können auch dadurch die Grundanschauungen, welche seit Ohm unseren Vorstellungen vom Zustandekommen des Stromes zu Grunde liegen, nicht zerstört, sondern nur geklärt werden. Nur kann ich nicht zugeben, dass das vorliegende Material schon genüge, um die bekannten Erscheinungen des Galvanismus einfach als rein chemische Vorgänge darstellen zu können.

33) Poggend. Ann. CXLVIII. p. 143 (1872).

34) Wiener Sitzungsber. 17. Juli 1879.
