**12. Die Bestimmung der galvanischen
Polarisation während des Schlusses des
Stromes; von Richard Thöldte.**

Die galvanische Polarisation¹⁾ ist frühzeitig, schon vor dem Ohmschen Gesetz beobachtet worden, und in verschiedener Weise bald als besonderer Übergangswiderstand, bald dadurch, daß man die Zersetzungszelle als Kondensator betrachtete, gedeutet worden. Doch erst die neuen Theorien der Dissoziation der Elektrolyten von Arrhenius und der elektromotorischen Kräfte von Nernst haben die Grundlagen für eine klarere Auffassung geschaffen.

Die mir bekannten bisher veröffentlichten Methoden gestatten eine Bestimmung der Polarisation mittels der Wippe, oder bei Schluß des Stromes nur in Verbindung mit dem Widerstande der Zelle, daher erscheint es nicht uninteressant, ein Verfahren mitzuteilen, durch welches die Polarisation bei geschlossenem Strome ohne Zellenwiderstand bestimmt werden kann, und dessen anderweitige Veröffentlichung mir nicht bekannt geworden ist.²⁾

Methode zur Bestimmung der Polarisation.

Läßt man einen elektrischen Strom mit der elektromotorischen Kraft E und der Intensität J durch ein Galvanometer und durch ein Differentialgalvanometer gehen (Fig. 1), so bestimmt der Ausschlag des Galvanometers die Größe und Richtung des Stromes, während die Nadel des Differential-

1) Die Literatur über Polarisation ist in Wiedemanns Galvanismus und Wüllners Experimentalphysik sowie in den Beiblättern zu den Annalen an den betreffenden Stellen nachzusehen. Außerdem ist zu nennen F. Streintz, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 104. 1895, der mir nicht zugänglich gewesen ist.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. 19. p. 213 u. 625. 1883 u. 63. p. 29. 1897; O. Wiedeburg, Wied. Ann. 51. p. 302. 1894; M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 37. 1896.

galvanometers in Ruhe bleibt. Für einen solchen geschlossenen Stromkreis gelten die Gleichungen:

$$(1) \quad \begin{cases} J = J_1 + J_2, & J_1 = J_2, & W_1 = W_2, \\ J \left(W + \frac{W_1}{2} \right) = E. \end{cases}$$

Bringt man nunmehr in dem einen Zweige des Differentialgalvanometers eine Zersetzungs-Zelle an, deren elektromotorische Kraft e ist und dem Hauptstrome entgegengesetzt geht, so wird das Gleichgewicht gestört, die Nadel des Differentialgalvanometers wird abgelenkt, zugleich aber auch die elektromotorische Kraft E geschwächt, was durch das Galvanometer angezeigt wird. Um nun die Intensität des Hauptstromes wieder auf die frühere Stärke zu bringen, muß der Widerstand W um W_0 verringert werden. Dadurch, daß im Hauptstrome bald Widerstand ein-, bald ausgeschaltet wird, kann derselbe konstant erhalten werden. Um weiter die Nadel des Differentialgalvanometers auf den Nullpunkt zurückzuführen, muß im anderen Zweige desselben der Widerstand W_4 eingeschaltet werden.

Bezeichnen wir nunmehr den Widerstand der Zelle selbst mit W_3 , so gelten für den verzweigten Stromkreis nach den Kirchhoffschen Gesetzen die Gleichungen:

$$(2) \quad \begin{cases} L \frac{dJ}{dt} + JW + L_2 \frac{dJ_2}{dt} + J_2 W_2 = E, \\ L \frac{dJ}{dt} + J(W - W_0) + L_2 \frac{dJ_2}{dt} + J_2(W_2 + W_3) = E - e, \\ L \frac{dJ}{dt} + J(W - W_0) + L_2 \frac{dJ_2}{dt} + J_2(W_2 + W_4) = E, \end{cases}$$

woraus sich ergibt

$$(3) \quad \frac{J}{2}(W_4 - W_3) = e.$$

In dieser Gleichung kann $J/2$ bestimmt und der Widerstand W_4 gemessen werden. Unbekannt ist nur noch der Widerstand in der Zelle selbst W_3 . Um denselben zu eliminieren, verdoppeln wir die Zelle; dann wird die Nadel des Differentialgalvanometers abermals abgelenkt und kann durch neu eingeschalteten Widerstand W_5 auf den Nullpunkt zurückgeführt

werden. Durch die Verdoppelung der Zelle verwandelt sich die Gleichung (3) in

$$(4) \quad \frac{J}{2}(2W_4 - W_5 - W_3) = 2e.$$

Durch Subtraktion der Gleichungen (3) und (4) erhält man:

$$(5) \quad \frac{J}{2}(W_4 - W_5) = e.$$

In dieser Gleichung sind alle Größen bekannt; J ist die konstant zu erhaltende Intensität des Hauptstromes, W_4 der Widerstand, der bei der einfachen Zelle eingeschaltet und W_5 derjenige, der nach der Verdoppelung angebracht wurde. Dieses Verfahren hat noch den Vorteil, daß man nach jedem einzelnen Versuche eine zweite Messung der Polarisation anstellen und den hieraus resultierenden Wert mit dem zuerst gewonnenen vergleichen kann. Wenn nämlich der Stromkreis geschlossen, die Polarisation in der Zelle also eingetreten ist, auch durch eingeschalteten Widerstand des Differentialgalvanometers wieder auf den Nullpunkt zurückgeführt ist, so wird in dem Augenblicke, in welchem man den Strom unterbricht, die Nadel des Differentialgalvanometers durch die Polarisation, welche andauert, wiederum abgelenkt. Aus der Größe dieser Ablenkung kann man einen Schluß auf die Größe der Polarisation ziehen. Indessen hat diese Probe doch nur einen Wert, wenn die Polarisation nicht allzu groß ist. Ich habe sie nur mit Erfolg bei Zinkelektroden in Zinkvitriol und Kupferelektroden in Kupfervitriol anwenden können. Bei meinen Versuchen mit Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure war die Polarisation so stark, daß das Spiegelgalvanometer meines Differentialgalvanometers stets über die Skala hinausschlug.

Vorrichtungen zur Beobachtung und Messung der Polarisation.

Als Galvanometer wurde eine mit Kupferdraht umwickelte Rolle benutzt, die in angemessener Entfernung hinter einem Spiegelmagnet, der sich in einer messingenen Kapsel als Dämpfer befand, aufgestellt war; 80 cm vor dieser Magnetkugel befand sich ein Fernrohr mit Skala. Als Zersetzungs-

zelle wurde ein 45 cm langer, 29 cm breiter und 54 cm hoher Glastrog benutzt. An dem einen Ende desselben wurde die eine Elektrode festgeklemmt, während die andere beliebig hin und her geschoben werden konnte. Zur Regulierung der elektromotorischen Kraft e durch die Zelle wurde ein Rheostat von 130 Windungen Neusilber benutzt. Um endlich den Strom durch das Galvanometer konstant zu erhalten, war in den Stromkreis ein Platindraht eingeschaltet, auf dem ein Schieber hin und her bewegt werden konnte. Haben die Drähte die in nachstehender Fig. 1 gegebene Bezeichnungen, so hatte der positive Strom folgenden Lauf:

Fig. 1.

Er wurde zunächst aus einem Kommutator in die Rolle des Galvanometers geleitet. Aus diesen herausgetreten, teilte er sich, und zwar ging ein Arm in den Anfang des Rheostaten, der andere in den Anfang der Zersetzungszelle. In das Ende des Rheostaten mündete der Draht 2a des Differentialgalvanometers, in das Ende der Zersetzungszelle der Draht 1b desselben. Durch eine Schraube konnte der Draht 1b leicht und bequem vom Ende der Zersetzungszelle ab und in den Anfang derselben angeschraubt werden, so daß bei dieser letzteren Verbindung zwar ein Strom durch das Differentialgalvanometer, aber nicht durch die Zelle ging. Der Strom durchlief also in den Drähten 2a und 1b das Differentialgalvanometer, kam durch die Drähte 1a und 2b wieder aus demselben heraus, und wurde nun durch einen Kupferdraht, der mit diesen beiden Drähten durch eine Klemmschraube verbunden war, weiter in den Platindraht geleitet, durchlief diesen bis zu dem Schieber und ging von da zum Element bez. Kommutator zurück.

Als Einheit des Widerstandes, durch welchen die Polarisation ϵ bestimmt wurde, habe ich eine Windung des von mir benutzten Rheostaten genommen. Als Einheit des galvanischen Stromes ist derjenige genommen, der in der Rolle 18 cm hinter dem Spiegelgalvanometer aufgestellt, in dem Fernrohr, welches 77 cm vor dem Spiegelmagnet aufgestellt war, eine Änderung der Skala von 500 mm auf 400 mm hervorbrachte; die Entfernung der Skala vom Magnet betrug 80 cm. Dann war der Ablenkungswinkel $\alpha = 3^{\circ} 33' 45''$. Diese Stromstärke bezeichne ich mit α und setze dieselbe gleich 1.

Lenkte ich den Magneten von 500 bis 300 ab bez. bis 200 und 100, so ergeben sich die Ablenkungswinkel

$$\beta = 7^{\circ} 1' 15'', \quad \gamma = 10^{\circ} 16' 40'', \quad \delta = 13^{\circ} 16' 57'' \quad \text{und} \quad \epsilon = 16^{\circ} 0' 10''.$$

Ich habe diese Stromstärken bez. mit 2, 3, 4 und 5 bezeichnet.

Das Differentialgalvanometer mit Spiegelablesung war vor der Benutzung sehr genau in bezug auf die Richtigkeit untersucht worden.

Beobachtungen der Polarisation.

Um die Methode zu prüfen, wurde zunächst als Zersetzungszelle der Glastrog mit Kupferelektroden in Kupfervitriollösung, und in weiteren Versuchsreihen Zinkelektroden in Zinkvitriollösung in den Stromkreis geschaltet. Da hierbei der Hauptstrom am positiven Pole das Potential vergrößert, so daß an demselben neue Metallionen ebenso in der Flüssigkeit gelöst werden, als am anderen Pole, wo das Potential verkleinert wird, Ionen ihre Ladung abgeben, so kann in beiden Fällen keine Polarisation entstehen. Der Versuch zeigte bei Anwendung aller von mir benutzten Stromstärken, auch wenn die Elektroden verkleinert wurden, ebenso wie auch die auf p. 1063 angegebene Probe, daß in den Fällen, wo die Elektroden völlig rein waren, dieselben sich als unpolarisierbar erwiesen. Die bekannten Resultate wurden also durch die hier gegebene Methode vollauf bestätigt.

Nunmehr wurde chemisch reine Schwefelsäure mit Wasser im Verhältnis von 1:10 gemischt, und als Elektroden Platin verwendet.

Ich habe bei meinen Stromstärken mit Verkleinerung der Elektroden beim Eintauchen auf 50, 40, 30, 25, 20 und 15 mm folgende Werte gefunden.

Tabelle.

	50 mm	40 mm	30 mm	25 mm	20 mm	15 mm
α	91,11	102,36	111,83	117,91	119,23	119,44
β	98,92	113,27	124,85	130,88	132,73	132,73
γ	107,24	119,07	131,5	140,16	144,24	144,27
δ	115,98	135,41	150,25	156,04	156,04	156,04
ϵ	120,21	141,84	156,25	160,29	160,26	160,27

Fig. 2.

Um eine genaue Übersicht zu geben, sind in vorstehender Figur dieselben graphisch dargestellt, indem die verschiedenen

Größen der Elektroden zu Abszissen, die Stromstärken zu Ordinaten gemacht sind.

Die Kurven bestätigen die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromstärke. Dieselbe wächst bei schwachen Strömen mit deren Verdoppelung annähernd um eine gleiche Größe, die sich jedoch bei größerer Stromintensität verkleinert und einem größten Werte zustrebt; desgleichen ist sie abhängig von der Größe der in die Flüssigkeit getauchten Elektroden, sie wächst mit Verkleinerung derselben bis zu einem gewissen Maximum, welches sie konstant beibehält.

Unter sich zeigen die Kurven gewisse Schwankungen, die sich durch den Umstand, daß die verwendeten Stromstärken nicht völlig den beigelegten Werten 1, 2, 3, 4, 5 entsprechen, nicht erklären lassen. Fast regelmäßig nimmt die Polarisation bei einem Eintauchen der Elektroden von 20 und 15 mm mit Vergrößerung der Stromintensität zu und ohne Schwankungen steigt sie auch bei Anwendung der größten von mir verwendeten Stromstärken δ und ϵ mit Verkleinerung der Elektroden. Aber gerade diese Versuche waren am schwierigsten auszuführen. Solange nämlich die Wasserzersetzung sich in der Weise bemerkbar macht, daß die Kathode mit *kleinen* Wasserstoffbläschen überzogen ist, so lange läßt sich auch ein Versuch bequem ausführen; denn zu einem solchen gehört, da mehrfache Widerstände eingeschaltet und reguliert werden müssen, immer eine gewisse Zeit. Wenn aber an der Kathode sich *starke große* Blasen bilden, so schwankt das Galvanometer so unregelmäßig hin und her, daß ein bestimmter Wert nicht angegeben werden kann; der ganze Versuch ist nicht zu gebrauchen. Die Ausführung muß in diesen Fällen so geschehen, daß man durch Probierversuche feststellt, wieviel Widerstand ungefähr eingeschaltet werden muß und dann in der *kürzesten Zeit* denselben genau zu regulieren versucht. In dieser Weise sind meine Versuche bei den Stromstärken δ und ϵ und bei Eintauchen der Elektroden von 25, 20 und 15 mm in die Flüssigkeit angestellt; daher die Regelmäßigkeit gegenüber den Schwankungen bei den anderen Intensitäten.

Das Maximum der Polarisation fällt also mit dem Umstande zusammen, daß sich große starke Blasen an den Elek-

troden bilden, sei es bei einer gewissen größeren Stromstärke, sei es bei einer gewissen Verkleinerung der Elektroden. Da die ursprünglich vorhandenen freien Ionen in der Zelle durch den Hauptstrom in Bewegung gesetzt sind, so müssen sich neue Ionen gebildet haben. Und zwar geschieht dies dadurch, daß den mit Wasserstoff überzogenen Platinelektroden, die ich kurz Wasserstoffelektroden nennen will, ebenso eine Lösungstension innewohnt, wie allen Metallen; und weil die Wasserstoffionen in der Flüssigkeit löslich sind, werden Wasserstoffionen nach der Anode, und ebenso natürlich auf der anderen Seite Sauerstoffionen nach der Kathode transportiert; es entsteht die Polarisierung, die somit dem Hauptstrom entgegen gesetzt gerichtet sein muß. Solange nun sich in der Flüssigkeit entgegengesetzt geladene Ionen anziehen und zu neutralen Teilen vereinigen, so lange wächst die Polarisierung. Wenn aber die Neutralisation dieser Ionen an der einen Elektrode ebenso schnell erfolgt als ihre Loslösung von der anderen, so ist das Maximum der Polarisierung eingetreten. Denn die Lösungstension sucht sich weniger geltend zu machen, je mehr Kationen in der Flüssigkeit vorhanden sind. Dies gibt sich bei den Versuchen durch eine sehr lebhaft fast wie wallende Bewegung der Flüssigkeit an den Elektroden zu erkennen. Die Gleichung der Polarisierung $J/2 \times (W_4 - W_6) = e$ zeigt, daß diese dem Ohmschen Gesetz gehorcht. Bei verhältnismäßig größerer Stromstärke nimmt die Polarisierung bei Zunahme der Intensität weniger schnell zu und schließlich hört die Zunahme vollständig auf, dafür nimmt die Differenz $W_4 - W_6$ immer ab. Bleibt die Intensität bei Verkleinerung der Elektroden konstant, so wächst die Differenz, solange die Polarisierung wächst. Wir haben somit folgendes

Resultat:

Das Maximum der Polarisierung von Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure (1:10), welches bei einer Stromstärke mit hinreichender Verkleinerung der Elektroden eintritt, ist ein Beweis dafür, daß keine Vereinigung von entgegengesetzt geladenen Ionen in der Flüssigkeit mehr stattfindet.

So werden durch die hier gegebene Methode nicht nur bekannte Resultate bestätigt, sondern dieselbe ist auch ge-

eignet, einen interessanten Einblick über den Verlauf der Polarisation zu geben.

Die Anfänge dieser Arbeit liegen weit zurück. Die Anregung zu ihr nach dem Verfahren verdanke ich meinem verstorbenen Lehrer Hrn. Geh.-Rat Hankel in Leipzig. Mit Freude und Dankbarkeit denke ich an die schöne Zeit zurück, wo ich die ersten Versuche im physikalischen Institute der Universität Leipzig ausführen durfte.

Dessau, im November 1905.

(Eingegangen 24. November 1905.)

— — —