4. *Ueber galvanische Polarisationserscheinungen an einer dünnen metallischen Scheidewand in einem Voltameter; von John Daniel.*

Unter der Ueberschrift: Ein Versuch über electrolytische Polarisation hat Hr. L. Arons¹⁾ in den Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft einiges über die Vorgänge mitgeteilt, welche sich an einer dünnen Metallplatte abspielen, die eine von einem galvanischen Strom durchflossene Flüssigkeitszelle der Quere nach durchschneidet. Hr. Arons wies darauf hin, dass die Versuche von mir fortgesetzt würden. Da ich gezwungen bin, meine Arbeit zu unterbrechen, theile ich im Folgenden die bisherigen experimentellen Ergebnisse mit; eine ausführliche Beschreibung sowie die anschliessenden theoretischen Betrachtungen, behalte ich einer späteren Mittheilung vor.

Die Methode war die von L. Arons¹⁾ beschriebene. Der Stromkreis wurde gebildet aus einer Kette von mehreren Accumulatoren, der Zersetzungszelle, einem Zusatzwiderstand und einem passend verzweigten Galvanometer. In der Zersetzungszelle befand sich eine Vorrichtung, welche es gestattete eine Querwand aus Glas einzusetzen. Diese Querwand hatte eine kreisrunde Durchbohrung von 15 mm Durchmesser, welche durch die zu untersuchenden Metallplatten bedeckt werden konnte. Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, dass der gesammte die Zelle durchfliessende Strom die Bohrung, bezüglich die vorgelegte Metallplatte durchsetzte; wenn eine gleich grosse Glasplatte ohne Durchbohrung eingeschoben war, durfte das Galvanometer nicht den geringsten Ausschlag geben.

Zur Untersuchung kamen bisher Platten verschiedener Dicke von Gold, Platin und Aluminium, zumeist in einer Reihe verschieden concentrirter H_2SO_4 Lösungen. Einige Vorversuche wurden mit Lösungen von NaCl , CuSO_4 , KOH angestellt.

1) L. Arons, Wied. Ann. **46**, p. 169. 1892.

2) l. c. p. 170.

Hatte man bei dem eingeschalteten Hülfswiderstand w_1 Ohm die Stromintensität i Ampère erhalten, solange die Durchbohrung der Glasplatte unbedeckt war, und erhielt man nach Bedeckung derselben mit dem betreffenden Metall dieselbe Stromstärke i , wenn nur noch w_2 Ohm eingeschaltet waren, so ergibt sich die (doppelseitige) Polarisation e an dem Metall in Volt aus

$$e = i(w_1 - w_2).$$

Die wichtigsten Ergebnisse meiner bisherigen Versuche sind folgende:

Sehr dünne Bleche von Gold, Platin und Aluminium zeigen unter den Versuchsbedingungen keine Polarisation, selbst bei erheblicher Stromdichte ($0,1 \text{ Amp./cm}^2$); für das untersuchte Gold ¹⁾ lag die Dicke ²⁾, unterhalb deren die Polarisation ausbleibt, zwischen $0,045 \text{ mm}$ und $0,034 \text{ mm}$, für Platin zwischen $0,0315$ und $0,002 \text{ mm}$, bei Aluminium oberhalb $0,035 \text{ mm}$. Bei Goldplatten von $0,04 \text{ mm}$ Dicke scheint eine gegenseitige Beeinflussung der Polarisation an beiden Seiten nicht mehr stattzufinden.

Bei den besonders ausführlich untersuchten Goldplatten ergab sich:

a) Bei „dicken“ Platten ($0,04 \text{ mm}$ und mehr) ändert sich in weiten Grenzen die Polarisation nur wenig mit der Stromdichte ($0,005—0,1 \text{ Amp./cm}^2$), vorausgesetzt, dass der stationäre Zustand abgewartet wird.

b) Bei dünneren Platten bis herab zur „kritischen Dicke“ ist die Stärke der Polarisation innerhalb derselben Grenzen eine Function der Stromdichte; bei dünnen Platten eine lineare Function.

Als Beispiel seien eine Reihe von Beobachtungen in 30% H_2SO_4 Lösung angeführt:

In der Tabelle enthält die erste Horizontalreihe die Stromdichte, die erste Verticalreihe die Dicke der Goldplättchen in mm ; die übrigen Zahlen geben die entsprechenden Werthe der (beiderseitigen) Polarisation e (vgl. obige Formel) in Volt.

1) Die Goldplatten waren von Hrn. Goldschläger Müller in Dresden auf Bestellung geschlagen; das Material enthielt $\frac{925}{1000}$ reines Gold.

2) Die geringen Dicken sind aus Wägungen grösserer Stücke berechnet.

Stromdichte in Amp./cm².

Dicke der Goldplatte in mm	0,09	0,05	0,03	0,02	0,009	0,004
0,024	3,05 Volt	2,96	2,98	2,86	2,79	2,72
0,004	2,43 „	2,35	1,72	1,41	0,83	0,37
0,0004	0,71 „	0,38	0,25	0,15	0,06	0,03

Bei einem Goldblättchen von 0,045 mm konnte keinerlei Polarisation wahrgenommen werden; als nach 2 $\frac{1}{2}$ stündigem Durchgang eines Stromes von 0,15 Amp. ohne Stromunterbrechung das Blättchen mit einem Glasstab durchstossen wurde, zeigte sich keine Schwankung des Galvanometers. Es sei darauf hingewiesen, dass die Dicke dieses Blättchens gleich dem Radius der „molecularen Wirkungssphäre“ nach Plateau und Quincke ist (Wüllner, Experimentalphysik I § 77). Wie in H₂SO₄ zeigte das Plättchen von Au, Pt und Al unterhalb der angegebenen Grenzen keine Polarisation in Lösungen von KOH (spec. Gew. 1,11) NaCl (spec. Gew. 1,12) und CuSO₄ (spec. Gew. 1,12). Selbst nachdem ein Strom von $\frac{1}{2}$ Amp. während einer halben Stunde die Zelle durchflossen hatte, war an dem Plättchen keine Spur von niedergeschlagenem Cu zu bemerken. Dabei musste aber der auf dem Glas aufliegende Rand des Metalls mit Sigellack bedeckt sein; war dies nicht der Fall, so schied sich hier Cu ab (die Seite der Scheidewand, auf welche das Metall aufgelegt worden, stand stets der Anode gegenüber), während auf der anderen Seite O frei wurde, welcher das dünne Au- und Al-Blättchen zerstören konnte.