PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 61.

**1. Ueber Messung der Polarisationscapacität;
von C. M. Gordon.**

(Aus dem Institut für physik. Chemie und Electrochemie zu Göttingen.)

Inhalt: 1. Historisches. 2. Theorie der Methode. 3. Versuchsanordnung. 4. Prüfung der Gleichungen. 5. Einfluss der Stromdichte. 6. Einfluss der Stromperiode. 7. Die Capacität von Quecksilberelectroden. 8. Die Capacität platinirten Platins. 9. Die Capacität blanken Platins. 10. Discussion der Resultate. 11. Widerstandsmessungen.

1. Historisches.

Ueber die Bestimmung der Polarisationscapacität ist während des letzten Vierteljahrhunderts eine grosse Anzahl Untersuchungen ausgeführt worden. Die angewandten Methoden zerfallen in zwei Classen. In dem einen Falle wurde die Zelle zu einer bestimmten Potentialdifferenz polarisirt und die für diese Ladung geforderte oder durch Entladung gegebene Electricitätsmenge mittels eines Galvanometers gemessen. Die zweite Classe von Methoden besteht in der Berechnung der Capacität aus ihrer Einwirkung auf einen Wechselstrom.

Varley¹⁾ polarisirte seine Zelle mit einer bestimmten electromotorischen Kraft und maass die Entladung durch ein Galvanometer. Er fand die Capacität für polarisirende Kräfte bis auf 0,08 Volt constant. Bei höheren polarisirenden Kräften nahm die Capacität zu.

Herwig²⁾ maass sowohl die Ladungs- wie Entladungs-Electricitätsmenge. Er fand, dass die Capacität sich mit der Geschwindigkeit der Ladung wie auch mit dem Sinne derselben änderte. Aber die initiale Capacität war constant und für beide Richtungen der Polarisation von derselben Grösse.

1) Varley, Proc. Roy. Soc. London 1871.

2) Herwig, Wied. Ann. 2. p. 566. 1877.

Colley¹⁾ stellte sich als seine Aufgabe die Entscheidung der Frage, ob eine Zelle sich als ein einzelner, oder wie zwei durch einen Leiter verbundene Condensatoren verhält. Er wandte sowohl Gleich- wie Wechselstrom bei seinen Messungen an, und bewies, dass jede Electrode als ein Condensator angesehen werden müsse.

Blondlot²⁾ bestimmte die Electricitätsmenge, welche seinem Voltmeter eine bestimmte Potentialdifferenz ertheilte. Er fand, dass es eine constante Initialcapacität giebt, welche unabhängig von dem Sinne der Polarisation ist.

Krüger³⁾ bestimmte durch Ladungsversuche die Capacität von Platin und Silberelectroden in verschiedenen Salzlösungen. Er maass sowohl die anodische wie die kathodische Capacität, wie auch die gesammte einer Zelle.

Bouty⁴⁾ schliesst aus seinen Untersuchungen über die Ladungs- und Entladungsvorgänge, dass während die Polarisation für verschwindend kleine Electricitätsmengen umkehrbar ist, bei den Ladungs- und Entladungsversuchen die Depolarisation immer in Betracht kommt. Für die Gegenkraft der Polarisation stellte er eine Gleichung auf, die sowohl eine Capacitäts-, wie eine Depolarisationsconstante enthält.

Lietzau⁵⁾ maass die Ladungs- und Entladungscapacität für Platin und Quecksilber in mehreren Lösungen. Er fand die Ladungscapacität immer grösser als die der Entladung und nimmt an, dass die wahre Capacität dazwischen liegt.

F. Kohlrausch⁶⁾ war der Erste, der das Verhalten der Polarisation gegen Wechselströme untersucht hat. Durch die Annahme der Constanz der Capacität und ihre Unabhängigkeit von dem Sinne, stellte er für die Gegenkraft die Formel

$$\varepsilon = \frac{1}{c} \int j \cdot dt$$

auf, wo c die Polarisationscapacität bedeutet. Eine experimentelle Bestätigung dieser Formel, wenigstens als eine erste Annäherung,

1) Colley, Wied. Ann. 7. p. 206. 1879.

2) Blondlot, Journal de Physique 10. p. 277 u. 333. 1881.

3) Krüger, Diss. Greiswald 1889; Wied. Ann., Beibl. 14. p. 638. 1896.

4) Bouty, Journal de Physique 3. p. 498. 1894; Ann. de Chimie et physique (7) 3. p. 145. 1894.

5) Lietzau, Wied. Ann. 55. p. 338. 1895.

6) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 143. 1873; Jubelbd. p. 296. 1874.

fand er in der gegenseitigen Wirkung von Selbstinduction und Polarisation auf die Ausschläge eines Electrodynamometers.

Wietlisbach¹⁾ ersetzte das Electrodynamometer der Kohlrausch'schen Anordnung durch das Telephon, und brachte den Ton desselben zum Schweigen durch Einschalten von Selbstinduction in den Zweig, der die Polarisationszelle enthielt.

Oberbeck²⁾ hat durch Messungen mit dem Electrodynamometer die Kohlrausch'sche Formel einer weiteren Prüfung unterworfen, und fand, dass sie nur für die Anfangsstadien gilt. Er maass die Capacität für eine Anzahl Metalle in verschiedenen Lösungen.

Erst während der Ausführung meiner Untersuchung ist eine Arbeit von M. Wien³⁾ erschienen. Seine Methode besteht darin, dass in der Wheatstone'schen Brückenordnung die Polarisation durch eine in demselben Zweige geschaltete Selbstinduction compensirt wird. Aus der dazu erforderlichen Selbstinduction und der Schwingungszahl lässt sich die Polarisationscapacität berechnen.

Orlich⁴⁾ maass die Capacität von Quecksilberelectroden in einer Anzahl Lösungen. Er brauchte dieselbe Methode wie Wien, nur diente das Vibrationsgalvanometer anstatt des optischen Telephons als Nullinstrument.

Nernst⁵⁾ hat vorgeschlagen, die Polarisationscapacität direct mit einer bekannten Capacität in der Wheatstone'schen Brücke zu vergleichen. Der Zweck meiner Untersuchung (wovon eine vorläufige Mittheilung schon erschienen ist⁶⁾) war nun die Ausarbeitung einer Methode nach diesem Princip und die Bestimmung, welche Factoren für die Werthe der Capacität bei Quecksilber- und Platinelectroden die maassgebenden sind.

2. Theorie der Methode.

Solange die polarisirbare Electrode sich einfach wie ein Condensator verhält, ist die Gegenkraft der Polarisation durch

1) Wietlisbach, Diss. Zürich 1879, Monatsber. der Berl. Akad. p. 278. 1879.

2) Oberbeck, Wied. Ann. **19**. p. 625. 1883; **21**. p. 139. 1884.

3) M. Wien, Wied. Ann. **58**. p. 37. 1896.

4) Orlich, Diss. Berlin 1896; Wied. Ann. Beibl. **20**. p. 896. 1896.

5) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**. p. 622. 1894.

6) Gordon, Zeitschr. f. Electrochem. **3**. p. 163. 1896.

dieselbe Formel gegeben, als die des Condensators. Wir können in beiden Fällen

$$\varepsilon = \frac{1}{c} \int j dt$$

setzen, wo ε die Gegenkraft, c die Capacität, j den Strom, t die Zeit bedeutet. Der durch die Zelle fließende Strom wird durch die Gleichung

$$E - \frac{1}{c} \int j dt = jw$$

gegeben, worin E die an den Enden der Zelle angewendete electromotorische Kraft ist.

Zwei Condensatoren, welche durch einen Widerstand verbunden sind, sind einem Widerstand in Verbindung mit einem Condensator äquivalent, deren Capacität durch die Formel

$$c = \frac{c_1 c_2}{c_1 + c_2}$$

gegeben ist.

Wir können also annehmen, dass die polarisirbare Zelle sich gegen die Wechselströme wie ein Widerstand mit vorgeschalteter Capacität verhält, und die Bedingungen für das Verschwinden des Stromes im Telephon der Brückenordnung, welche eine solche Zelle enthält, berechnen. Die experimentelle Bestätigung der Bedingungen des Verschwindens wird ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme geben. Ist das Verschwinden nicht zu erhalten oder unter anderen Bedingungen, als den berechneten, so müssten die Electroden dem Condensatorgesetz nicht gehorchen, oder andere Vorgänge, ausser der condensatorischen Wirkung, auftreten.

Das allgemeine Problem der Wheatstone'schen Brücke für Wechselströme ist von Wietlisbach¹⁾, Rayleigh²⁾, Oberbeck³⁾ und M. Wien⁴⁾ behandelt worden. Wo nur einfache Widerstände vorhanden sind, haben wir für jeden Brückenast

$$E = j \cdot w.$$

1) Wietlisbach, Monatsber. der Berl. Akad. p. 278. 1879.

2) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **49**. p. 203. 1891.

3) Oberbeck, Wied. Ann. **17**. p. 816. 1882.

4) M. Wien, Wied. Ann. **44**. p. 680. 1891.

Wenn ein Zweig die Selbstinduction p , und die hinter dem Widerstand geschaltete Capacität c besitzt, so wird diese Gleichung

$$E = j w + p \frac{dj}{dt} + \frac{1}{c} \int j dt,$$

und für den periodischen Strom $j = e^{i n t}$

$$E = \left(w + i n p + \frac{1}{i n c} \right) e^{i n t}.$$

Für einen Leiter mit Selbstinduction und vorgeschalteter Capacität bleibt also der Strom proportional der Potentialdifferenz an den Enden; nur müssen wir anstatt w als Proportionalitätsfactor den Widerstandsoperator

$$w + i n p + \frac{1}{i n c}$$

eingeführen. Die Bedingungen für das Verschwinden des Stromes im Telephonzweige sind durch Anwendungen der Kirchhoffschen Gesetze abgeleitet, unter Benutzung dieses Widerstandsoperators, anstatt des einfachen Widerstandes. Wenn wir die Widerstandsoperatoren für die vier Zweige der Brücke mit a_1 , a_2 , a_3 , a_4 bezeichnen, so verschwindet der Strom im Telephon mit dem Ausdruck

$$a_1 a_4 - a_2 a_3.$$

Dieser Ausdruck ist im allgemeinen complex, es muss sowohl der reale als der imaginäre Theil verschwinden. Dementsprechend müssen im allgemeinen zwei experimentelle Bedingungen erfüllt werden.

Soviel ich weiss, ist die Brückencombination, welche ich brauchte, bis jetzt noch nicht angewendet worden. Sie wird durch Fig. 1 veranschaulicht.

Fig. 1.

c_1 und c_2 sind nichtleitende Capacitäten, und w_1 , w_2 , w_3 , w_4 Leiter ohne Selbstinduction. Für die Widerstandsoperatoren dieser Combination haben wir

$$a_1 = w_1 + \frac{1}{i n c_1}, \quad a_3 = w_3,$$

$$a_2 = w_2 + \frac{1}{i n c_2}, \quad a_4 = w_4.$$

Die Bedingung

$$a_1 a_4 - a_2 a_3 = 0$$

giebt

$$\left(w_1 + \frac{1}{i n c_1}\right) w_4 - \left(w_2 + \frac{1}{i n c_2}\right) w_3 = 0.$$

Setzen wir den realen Theil gleich Null, so erhalten wir

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{w_3}{w_4},$$

und für den imaginären Theil

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{w_3}{w_4}.$$

Es ist bemerkenswerth, dass die Wirkung der hinter den Widerstand geschalteten Capacität um so grösser ist, je kleiner sie ist. Ist sie sehr gross im Verhältniss zum Widerstand, wie bei Widerstandsbestimmungen nach der Kohlrausch'schen Methode, so fällt ihr Einfluss auf das Telephon weg. Um genaue Messungen von Polarisationscapacitäten auszuführen, müssen diese genügend klein und der Widerstand auch klein gewählt werden, sodass die Einstellung wesentlich von der Capacität bedingt wird. Die Nullpunktsbedingungen sind dieselben, als wenn die Capacitäten den Widerständen parallel geschaltet wären, aber in diesem letzteren Falle ist, je kleiner die Capacität, um so kleiner ihr Einfluss.

3. Versuchsanordnung.

Die Anordnung für die Messungen ist durch Fig. 2 dargestellt.

D ist der Inductor, dessen secundäre Rolle mit einem Nebenschluss von passender Grösse versehen ist, wodurch die Stromstärke erheblich reducirt werden kann. AB ist der Brückendraht, T das Telephon, w_1 ein variabler Widerstand, c_1 und c' sind Condensatoren, und E_1 , E_2 die Electroden, deren Polarisationscapacität gemessen werden soll.

Der Widerstand w_1 besteht aus einem Electrolyten in einem Gefäss, dessen eine Electrode vertical verschiebbar ist. Diese Electroden müssen so gross sein, dass ihre Polarisation gegen die, welche gemessen wird, vernachlässigt werden kann. Wenn die Polarisation der Zelle Z sehr gross im Verhältniss zu ihrem Widerstand ist, so kann ein gewöhnlicher Wider-

standskasten für w_1 gebraucht werden. Für vergleichende Capacitäten c_1 gebrauchte ich einen Capacitätenkasten, aus welchem ich jede beliebige Anzahl Mikrofarads von 1—20 einschalten konnte.

Die gemessene Capacität ist natürlich die der beiden Electroden. Bei den Versuchen mit Quecksilber fand ich es zweckmässig, die eine Electrode so gross zu machen, dass ihre Polarisation gegen die der anderen vernachlässigt werden konnte.

Als Quelle für den Wechselstrom brauchte ich einen

Fig. 2.

kleinen Inductor von der Art, wie er für Widerstandsmessungen verwendet wird.

Der Condensator c' vor dem Telephon wird nur dann gebraucht, wenn die Zelle Z eine electromotorische Kraft besitzt, und soll verhüten, dass ein Gleichstrom durch die Zelle und das Telephon fliesst.

Als Vergleichungscapacitäten wurden Paraffincondensatoren, die von Kaiser und Schmidt geliefert waren, gebraucht. Ihre absoluten Werthe wurden durch eine Vergleichung mit einem Luftcondensator, dessen Capacität direct messbar war, erhalten. Messungen von den Paraffincondensatoren mit einem Galvanometer gaben ungefähr dreimal zu grosse Werthe. Wenn wir aber den Paraffin- mit dem Luftcondensator mittels des Telephons vergleichen, so ist ein scharfes Minimum immer vor-

handen. Bei diesen höheren Schwingungen also ist die Capacität der Paraffincondensatoren nicht von der Frequenz abhängig und sie werden dieselben Werthe liefern, wie wenn wir Luftcondensatoren an ihrer Stelle gebraucht hätten.

Um eine Messung zu machen, wurde eine passende Capacität aus dem Kasten c_1 eingeschaltet, und die ungefähre Lage des Minimums bestimmt. Dann wurden der Widerstand w_1 und der Brückencontact abwechselnd verschoben, bis das Minimum völlig scharf war.

4. Prüfung der Gleichungen.

Die Richtigkeit der oben abgeleiteten Minimumsbedingungen wird durch die Experimente, wie die Tabelle I zeigt, bewiesen. Die Zelle Z blieb unverändert, als verschiedene Capacitäten c_1 eingeschaltet wurden. Die Werthe w_1 wurden nach jeder Capacitätsbestimmung nach der Kohlrausch'schen Methode bestimmt.

In der folgenden Tabelle bedeutet c_1 die Capacität, w_1 der entsprechende Widerstand in Zweig 1, w_3/w_4 das Verhältniss der Theile des Brückendrahtes, c_2 , w_2 die aus den obigen Bedingungsgleichungen berechneten Werthe der Capacität bez. des Widerstandes der Zelle Z . In dieser Tabelle, wie in allen anderen dieses Artikels, ist die Capacität in Mikrofara $\ddot{a}$ d, der Widerstand in Ohm gegeben.

Tabelle I.

c_1	w_1	$\frac{w_3}{w_4}$	c_2	w_2
5,5	27,2	2,91	15,9	9,35
10,0	15,3	1,60	16,0	9,56
11,4	12,8	1,38	15,8	9,30
12,4	12,2	1,29	16,0	9,46
15,5	10,0	1,03	15,9	9,71.

Die Electroden bestanden hier aus platinirtem Platindraht. Das Minimum war sehr scharf. Die Messung dieser Capacität ist ebenso genau, wie bei der Vergleichung zweier metallischer Condensatoren. Die Schwankung des Werthes w_2 ist erklärt dadurch, dass die verschiebbare Electrode in w_1 nicht genau eingestellt werden konnte. Der Widerstand hatte so wenig Einfluss auf das Minimum, dass eine 5 proc. Aenderung des-

selben nicht bemerkbar war. Die Frage, ob die so gefundenen Widerstandswerthe dieselben sind, wie wenn keine Polarisation vorhanden wäre, wird in dem letzten Theil dieses Artikels behandelt werden.

5. Einfluss der Stromdichte.

Sehr wichtig ist es zu bemerken, dass diese Methode *nur für kleine Stromdichten* anwendbar ist. Braucht man als Stromquelle einen kleinen Inductor, wie er für Widerstandsmessungen gewöhnlich gebraucht wird, so ist ohne einen Nebenschluss kein gutes Minimum zu erhalten. Steigt die angewandte Spannung über eine gewisse Grösse, so wird im allgemeinen das Minimum verschlechtert, und zu gleicher Zeit der scheinbare Werth der Capacität vermehrt. Nun gehorchen entweder die Electroden nicht länger dem Condensatorgesetz, oder andere Processe kommen ins Spiel. Unterhalb einer gewissen Stromdichte aber bleibt die Capacität constant im Sinne der Theorie von F. Kohlrausch, und die anderen störenden Wirkungen sind minimal. Wir können also mit dieser Beschränkung immerhin von einer Polarisationscapacität reden, die lediglich von der Electrode und Lösung, aber nicht von der Stromstärke und Schwingungszahl abhängig ist.

Ich habe für zwei Fälle die maximale mittlere Stromdichte gemessen, welche ohne eine Veränderung der Genauigkeit oder der Werthe der Messung angewandt werden darf. Diese Messungen wurden vermitteltst eines empfindlichen Electrodynamometers, welches an die Enden des Brückendrahts angeschlossen war, gemacht. Es zeigt sich, dass die zulässige maximale Spannung an den Enden einer Zelle proportional dem Widerstand derselben wächst. Die Stromdichte also und nicht die Spannung ist die kritische Function.

Für eine gegebene Spannung an den Enden der Brücke ändert sich die Spannung der Zelle proportional $w_4/w_3 + w_4$. Demgemäss also wird die zulässige Brückenspannung sich proportional $w_3 + w_4/w_4$ ändern. Die folgende Tabelle giebt Messungen dieser maximalen Spannung und die daraus berechnete zulässige maximale Stromdichte für Quecksilber in H_2SO_4 . Die zwei Reihen unterscheiden sich dadurch, dass bei Reihe II die Hg-Electrode weiter zurück in der Röhre stand, als bei I,

und gab die Zelle daher einen ungefähr zweimal so grossen Widerstand. Die zulässige Stromdichte zeigt sich jedoch unverändert.

Tabelle II.

I.				
$\frac{w_3}{w_4}$	Mittl. Span. an Brücke	Mittl. Span. an Zelle	Wider- stand	Stromdichte Amp. pro cm ²
2,45	0,0144	0,0042	52	0,0022
3,76	0,0219	0,0046		0,0024.
II.				
2,23	0,0330	0,0103	113	0,0025
3,65	0,0478	0,0103	113	0,0025.

Bei dieser Stromstärke tritt eine Verschlechterung des Minimums hervor, sodass seine Lage, welche für kleinere Ströme bis auf ca. 0,3 Proc. bestimmt werden kann, jetzt nur bis auf ca. 2 Proc. sicher ist. Bei noch stärkeren Strömen tritt eine Verschiebung des Minimums im Sinne einer Zunahme der Capacität hervor.

Bei platinirtem Platin wächst mit zunehmender Stromstärke die Capacität merklich (2—6 Proc.), bevor die Verschlechterung des Minimums beginnt. Die Stromdichte, bei welcher diese Zunahme ein Scalentheil (ca. 0,8 Proc.) beträgt, für ein paar Electroden in H_2SO_4 bei zwei verschiedenen Abständen ist in der folgenden Tabelle mitgetheilt.

Tabelle III.

Mittl. Span. an Brücke	Mittl. Span. an Zelle	Widerstand der Zelle	Stromdichte Amp. pro cm ²
0,079	0,013	12,2	0,018
0,141	0,023	24,2	0,016.

6. Einfluss der Stromperiode.

Für die Schwingungen, welche ich angewandt habe, ist die Capacität unabhängig von der Stromperiode. Dass ein sauberes Minimum mit einem Inductor, welcher Schwingungen von sehr verschiedenen Perioden liefert, zu erhalten ist, beweist, dass die Capacität für alle diese Schwingungen dieselbe ist. Auch drei Inductoren, die Ströme von verschiedenen Perioden lieferten, gaben dieselben Werthe. Zwei hiervon waren mit Hammerunterbrecher versehen und der andere war

ein Nernst'scher Saiteninductor. Die Messungen für eine Quecksilberelectrode in H_2SO_4 ergaben:

	Capacität in Mf.
Langsamer Hammer	28,5
Schneller Hammer	28,6
Saiteninductor	28,5.

Die Schwingungen, welche die Einstellung vorwiegend bestimmen, sind schneller (wahrscheinlich 5000—10 000 in der Secunde¹⁾ als die, welche von Wien²⁾ (64—535 in der Secunde) und Orlich³⁾ (130—261 in der Secunde) angewandt wurden. Nach diesen Forschern ändert sich die Capacität in den meisten Fällen mit der Schwingungszahl. Es kann sein, dass ihre Messungen sich auf stärkere Polarisation als die meinigen beziehen, aber die Aufklärung dieses Widerspruches kann nur durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

7. Die Capacität von Quecksilberelectroden.

Ich habe Messungen mit Quecksilberelectroden ausgeführt, in der Absicht, die Aenderung der Capacität mit der der gelösten Hg-Ionenmenge zu bestimmen.

Bei allen diesen Versuchen wurde als Polarisationszelle (vgl. Fig. 3) ein Becherglas gebraucht, in welcher das am Boden liegende Hg als eine Electrode diente, deren Polarisation gegen die der anderen Electrode, welche aus Hg in einer gebogenen Capillarröhre bestand, vernachlässigt werden konnte. Es wurden verschiedene Röhren gebraucht, aber meistens eine, deren Durchmesser ca. 0,15 cm betrug. Die Zelle war immer bei der Anordnung durch das Telephon und den Brückendraht

Fig. 3.

1) Vgl. Lenard, Wied. Ann. **39**. p. 619. 1892 und Heydweiler, Wied. Ann. **57**. p. 694. 1896.

2) Wied. Ann. **58**. p. 37. 1896.

3) Diss. Berlin 1896. Wied. Ann. Beibl. **20**. p. 896. 1896.

in sich geschlossen, wodurch eine dauernde Potentialdifferenz unmöglich gemacht wurde.

Chloride.

Die ersten Lösungen, mit denen Versuche angestellt wurden, waren von KCl und HCl, deren Concentration von 0,1—1 normal waren. Bei diesen Lösungen bildete sich unlösliches Calomel an den Electroden, wodurch es unmöglich wurde, constante Resultate zu erhalten. Wenn die Dicke der Calomelschicht zunahm, wurde das Minimum in der Richtung verschoben, welche grösseren Widerstand und weniger Capacität anzeigte, aber es wurde zugleich so undeutlich, dass genaue Messungen unmöglich waren. Diese Einwirkung auf die Stellung und die Verschlechterung des Minimums konnte bis zu einem gewissen Grad compensirt werden, dass man einen sehr grossen Widerstand parallel zum metallischen Condensator anschaltete. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Calomelschicht wie ein schlecht leitender Condensator sich verhält. Dies Bestreben der Chloride, in Berührung mit Hg Calomel zu bilden, ist schon von Warburg¹⁾ beschrieben worden (vgl. auch Orlich.²⁾)

Bei Anwendung concentrirterer Lösungen (2- oder 3-normal) wurde die Bildung der Calomelschicht nicht bemerkt, und die Capacitätswerthe zeigten keine stetige Abnahme.

Um die Wirkung der verschiedenen Mengen gelösten Hg auf die Polarisationscapacität zu untersuchen, machte ich Messungen mit Chloridlösungen, welche sich nur durch die Menge des in ihnen gelösten HgCl unterschieden. Ein Theil einer 3-normal HCl-Lösung wurde durch Schütteln und Stehenlassen während einiger Tage mit dem nur wenig löslichen HgCl gesättigt. Diese Lösung wurde dann filtrirt (um das Absetzen des festen Salzes an die Electrodenoberfläche zu verhindern) und in variirenden Mengen mit der gleich concentrirten Salzsäure, die kein HgCl enthält, vermischt.

Der relative Gehalt der Mischungen an Hg wurde durch Ermittelung ihrer Potentialdifferenz gegen Hg bestimmt. Die

1) Warburg, Wied. Ann. **38**, p. 321. 1889.

2) Orlich, Diss. Berlin 1896.

Zelle, deren electromotorische Kräfte gemessen wurden, waren von folgendem Typus

Um mich gegen mögliche Unregelmässigkeiten der mit festem HgCl bedeckten constanten Hg-Electrode zu schützen, wurde dieser mehrere Male während jeder Reihe mit einer anderen von derselben Art verglichen. Die electromotorischen Kräfte wurden mit einem Spiegelgalvanometer, durch die Nullmethode, unter Anwendung eines Leclanché zur Vergleichung, gemessen. Der absolute Werth des letzteren wurde durch Vergleichung mit einem Clark-Element erhalten.

Das Verhältniss zwischen den Concentrationen der Hg-Ionen wird durch die Formel

$$E_1 - E_2 = R T \ln \frac{c_2}{c_1}$$

gegeben¹⁾, wo E_1 und E_2 die electromotorischen Kräfte zweier solcher Zellen bedeuten. Für Zimmertemperatur wird diese Formel

$$E_1 - E_2 = 0,058 \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Aus dieser Formel wurde c_2/c_1 berechnet.

Während es, mit Ausnahme der gesättigten Lösungen, unmöglich war, von einem Tage zum anderen constante Werthe für die Capacität zu erhalten²⁾, war ihre Veränderung stets von einer der electromotorischen Kraft in demselben Sinne begleitet.

In den Tabellen bedeutet E die gemessene electromotorische Kraft und C die Capacität in Mf. Um die Capacität pro Quadratcentimeter zu berechnen, wurde die Oberflächengrösse der hier angewandten Electrode aus dem Verhältnisse ihrer Capacität und der einer Röhre von 0,7 cm Durchmesser berechnet. Die Oberfläche dieser war als $\frac{6}{5}$ ihres Querschnittes angenommen. Die absoluten Werthe von C pro Quadratcentimeter

1) Nernst, Theoret. Chemie, p. 569.

2) Wien, Wied. Ann. 58. p. 37. 1896; Orlich, Diss. Berlin 1896.

sind darnach nur annähernd. In den zwei letzten Columnen stehen die relativen Capacitäten und Concentrationen, wo diejenigen der gesättigten Lösung als 1 genommen sind.

Tabelle IV.

Hg in HCl. 3-normal.

<i>E</i>	<i>C</i>	<i>C</i> pro cm ²	rel. Capac.	rel. Conc.
0,0	11,4	312	1,00	1,00
0,0038	10,0	273	0,86	0,88
0,0095	8,30	226	0,72	0,67
0,0146	6,96	190	0,61	0,56
0,0188	6,23	170	0,55	0,47

Diese Tabelle zeigt, dass der Gehalt an Hg-Ionen maassgebend für die Polarisationscapacität ist, und dass die Veränderungen der beiden fast proportional sind.

Eine ganz analoge Reihe Beobachtungen wurde mit einer 3-normalen Lösung von NaCl ausgeführt, wobei entsprechende Resultate erhalten wurden. Die wirkliche Schwankung der gelösten Mengen ist hier grösser, und die Abweichung von der Proportionalität zwischen Capacität und Concentration ist auch grösser.

Tabelle V.

Hg in NaCl. 3-normal.

<i>E</i>	<i>C</i>	<i>C</i> pro cm ²	rel. Capac.	rel. Conc.
0,0	19,2	524	1,00	1,00
0,0114	14,4	393	0,75	0,64
0,0173	10,8	295	0,56	0,50
0,0281	9,36	256	0,48	0,33

Schwefelsäure.

Eine ähnliche Reihe von Messungen wurde mit H₂SO₄-Lösungen, welche verschiedene Mengen Mercurosulfat enthielten, angestellt. Sie zeigen eine ähnliche Variation wie die Chloride. Stets ist mit der zunehmenden Menge des gelösten Salzes eine Zunahme der Capacität verbunden. In der Nähe der Sättigung ändert sich die Capacität fast proportional der Concentration, während für einen geringeren Gehalt an Hg₂SO₄ die Aenderung der Capacität langsamer vor sich geht. Der Spielraum der Variation ist entsprechend der grösseren Löslichkeit des Hg₂SO₄ viel grösser, wie bei den Chloriden.

Tabelle VI.

<i>E</i>	Hg in H ₂ SO ₄	1 Vol. H ₂ SO ₄	5 Vol. H ₂ O.	
	<i>C</i>	<i>C</i> pro cm ²	rel. Capac.	rel. Conc.
0,0	19,8	200	1,00	1,00
0,0114	8,09	81,9	0,41	0,64
0,0198	4,50	45,5	0,26	0,46
0,0401	2,94	29,8	0,15	0,20
0,1010	1,87	18,9	0,075	0,018

8. Die Capacität platinirten Platins.

Bei platinirtem Platin schwanken die Werthe sehr nach der vorhergegangenen Behandlung der Electroden. Nach Eintauchen in die Lösung sinkt die Capacität für mehrere Tage, zuerst schnell, dann immer langsamer.

Grosse controllirbare Aenderungen wurden durch Polarisation hervorgebracht. Diese Polarisation wurde durch eine dritte in derselben Lösung befindliche Electrode bewirkt, sodass beide Electroden, deren Capacität zu messen war, sich immer im gleichen Zustand befanden. Die Messungen wurden nicht, während die polarisirende Kraft zugeschaltet war, vorgenommen, sondern nach Ausschalten derselben. Sowohl bei anodischer wie bei kathodischer Polarisation wurden die Veränderungen mit einer viel kleineren polarisirenden Kraft als die Zersetzungsspannung zu Stande gebracht. Dass diese Aenderung hauptsächlich von dem Zustande der Electroden und nicht von einer der in der Nähe der Electroden stehenden Lösung herrührt, wurde dadurch bewiesen, dass eine Aenderung der Lage der Electroden in der Lösung oder auch ihr Eintauchen in ein anderes Gefäss, welches dieselbe Lösung enthielt, fast gar keine Aenderung hervorbrachte. Die in den folgenden Versuchen gebrauchte Lösung war H₂SO₄ ca. 30 Proc.

Bei anodischer Polarisation ist schon unter Anwendung einer polarisirenden Kraft von 0,2 Volt eine kleine Zunahme der Capacität bemerkbar. Grössere polarisirende Kräfte erzeugen grössere Zunahme der Capacität, bis bei ca. 0,5 Volt ein Maximum erreicht wird, welches, auch wenn die Lösung stark electrolysirt ist, nicht überschritten wird. Dieses Maximum entspricht offenbar dem maximalen Uebersättigungspunkt der Electroden mit Sauerstoff; denn bei noch grösseren Kräften tritt Gasentwicklung ein. Die folgenden Werthe wurden für

ein Paar platinirte Electroden gefunden, welche aus kleinen Drähten mit einer Oberfläche von je $0,06 \text{ cm}^2$ bestanden.

	$C \text{ pro cm}^2$
Vor der Polarisation	467
Maximum nach anodischer Polarisation	936

Beim Polarisiren mit Wasserstoff wurde ebenfalls eine Zunahme der Capacität bemerkt. Es existirten aber zwei bemerkenswerthe Unterschiede zwischen der Sauerstoff- und der Wasserstoffpolarisation. Der erste ist der, dass, während nach der Sauerstoffpolarisation der Werth der Capacität zum ursprünglichen langsam herabsinkt, derselbe nach der Wasserstoffpolarisation für einige Minuten sehr schnell herabgeht und dann allmählich langsamer.

Der zweite und bemerkenswerthere Unterschied ist der, dass bei Wasserstoff der Maximalwerth sehr gross ist. Für diese Electroden von $0,06 \text{ cm}^2$ Oberfläche wuchs die Capacität wenigstens um das 50fache. Bei meiner Einrichtung war eine solche grosse Capacität nur annähernd zu messen. Eine Zunahme der Polarisationscapacität war bei einer polarisirenden Kraft von $0,02$ Volt bereits bemerkbar, sie stieg, ohne ein Maximum zu erreichen. Die Zunahme für kleine polarisirende Kräfte wächst mit der Zeit, während welcher sie angeschaltet sind. Eine Messung mit sehr kleinen Electroden, deren Oberfläche je nur $0,0016 \text{ cm}^2$ betrug, nachdem sie durch starke Electrolyse kathodisch polarisirt waren, gab $27630 \text{ Mf. pro cm}^2$. Es ist aber möglich, dass die Stromdichte hier so gross war, dass dieser nicht der Initialwerth der Capacität war.

Mit diesen kleinen Electroden, nachdem sie durch Electrolyse mit Wasserstoff beladen waren, war in $30 \text{ Proc. H}_2\text{SO}_4$, ohne Einschalten des compensirenden Condensators c_1 , ein ziemlich gutes Minimum zu erhalten. Ich konnte einen Widerstand von 18 Ohm mit Electroden von $0,0016 \text{ cm}^2$ Oberfläche mit einer Genauigkeit von 2 Proc. bei der gewöhnlichen Kohlrausch'schen Methode messen. Es scheint also, als ob man platinirte Electroden direct nach ihrer Uebersättigung mit Wasserstoff durch Electrolyse als *nicht polarisierbar* ansehen kann.

Dass die Capacität nicht viel geändert wird durch Aenderungen der Menge des in dem Electrolyten gelösten Sauerstoffs und Wasserstoffs zeigen die drei folgenden Versuche.

In eine H_2SO_4 -Lösung, in der die Electroden mehrere Tage lang gestanden hatten, wurde gasförmiger Wasserstoff in der unmittelbaren Nähe der Electroden hineingeleitet. In wenigen Minuten trat eine Abnahme der Capacität von ca. 2 Proc. ein, *aber dann blieb sie constant, obgleich der Wasserstoff eine Stunde noch hineingeleitet wurde.* Durch Zusatz einer kleinen Menge H_2O_2 fand wieder eine Zunahme von ca. 4 Proc. statt, wie in den folgenden Zahlen gegeben wird.

Platinirtes Platin in H_2SO_4 . Oberfläche $0,06 \text{ cm}^2$.

	C Mf.
Nachdem sie mehrere Tage gestanden hatten	7,15
Nach Hineinleiten des H	7,00
Nach Zusatz von H_2O_2	7,27

Bei dem nächsten Versuche wurden die gelösten Gas-mengen durch Aenderungen von ihrem Druck in dem über der Lösung vorhandenen Raum geändert. Die Electroden befanden sich in einem Gefäss, welches ausgepumpt werden konnte. Enthielt der obige Raum Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, oder war er leer, so blieb die Capacität in allen Fällen wesentlich dieselbe.

Der dritte dieser Versuche war zu bestimmen, ob vielleicht, wenn die Electroden in einer gelösten Wasserstoff enthaltenden Lösung längere Zeit stehen bleiben, eine Zunahme der Capacität stattfindet. In einem Glasrohre, in welchem die Electroden eingeschmolzen waren und dessen oberes Ende ausgezogen war, wurde Wasserstoff durch Einführen von Zn in die concentrirte H_2SO_4 -Lösung kräftig entwickelt. Als diese Entwicklung fast zu Ende war, wurde das Rohr zuge-schmolzen. Die Capacität war gemessen vor der Wasserstoff-entwicklung und wieder nach drei Wochen. Anstatt einer grossen Zunahme der Capacität, infolge grosser Wasserstoff-absorption, hat wirklich eine bedeutende Abnahme stattgefunden, gerade als ob die Lösung in freier Luft gestanden hätte. Die Zahlenwerthe waren folgende:

	C Mf.
Vor der H-Entwicklung	6,98
Drei Wochen später	5,06

Auch die Concentration der Lösung hat eine sehr bedeutende Wirkung auf die Capacität. Sie nimmt mit der

Concentration zu. Electroden von $0,06 \text{ cm}^2$ Oberfläche wurden in verschiedenen Concentrationen von H_2SO_4 und NaCl gemessen. Vor und nach jeder Reihe wurde die Capacität in der concentrirten H_2SO_4 -Lösung gemessen, um es sicher zu machen, dass die Aenderung von der Concentration und nicht von dem Zustande der Electroden abhängt. Während der Messungen von H_2SO_4 -Lösungen blieb dieser Zustand ungeändert, aber während des Versuches mit NaCl stieg die Capacität ca. 10 Proc.

Tabelle VII.

$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$			NaCl		
Conc.		C pro cm^2	Conc.		C pro cm^2
5,5	-normal	283	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	5,5-normal	289
0,55	„	225	NaCl	3	340
0,055	„	159	„	1	268
0,0055	„	132	„	0,1	211
5,5	„	283	„	0,01	126
			$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	5,5	314

Die Ergebnisse dieser Versuche mit platinirtem Platin können wir folgendermaassen zusammenfassen:

Nach Eintauchen in den Electrolyten nimmt die Capacität zuerst schnell, dann langsamer ab.

Die Capacität wird durch Sauerstoffpolarisation erheblich, durch Wasserstoffpolarisation ungeheuer vergrößert.

Die Werthe hängen sehr wenig von den in den Electrolyten gelösten Mengen Sauerstoff und Wasserstoff ab.

Die Capacität ändert sich bedeutend mit der Concentration des Electrolyten, und zwar wächst sie mit zunehmender Concentration.

9. Die Capacität blanken Platins.

Bei blankem Platin ist das absolute scharfe Minimum, welches bei dem platinirten gefunden wird, nicht zu erhalten. Aber durch Anwendung von sehr kleinen Spannungen sind Messungen bis auf 0,5 Proc. Genauigkeit auszuführen. Die Capacitäten sind von viel kleinerer Grössenordnung, aber zeigen ähnliches Schwanken wie bei den platinirten.

Sowohl Sauerstoff- wie auch Wasserstoffpolarisation bringen eine erhebliche Vermehrung der Capacität zu Stande. Die

folgende Reihe wurde mit Electroden von 1,24 cm² Oberfläche ausgeführt:

	<i>C</i> pro cm ²
Vor der Polarisation	9,06
Nach Sauerstoffpolarisation	23,4
Nach Wasserstoff „	53,8

Gleich nach der Wasserstoffpolarisation sinkt die Capacität sehr schnell ab. Nach der Sauerstoffpolarisation ist die Abnahme langsamer.

Dass es in Wirklichkeit die occludirten Gase und nicht die möglichen gelösten Platinsalze sind, welche diese grossen Aenderungen bei Platin verursachen, beweist der folgende Versuch. Es wurde Pt(SO₄)₂ im Verhältniss 4 g pro Liter in H₂SO₄ gelöst; aber in dieser Lösung hatte die Capacität sowohl für platinirtes Platin wie auch für polirtes genau denselben Werth wie in derselben H₂SO₄ ohne Pt(SO₄)₂.

10. Discussion der Resultate.

Nach der älteren von Helmholtz ausgehenden Auffassung ist der Polarisationsstrom ein Ladungsstrom. Er besteht aus einer Ladung der Doppelschicht, welche einerseits aus dem geladenen Metall, andererseits den geladenen Ionen gebildet ist, und die Polarisationscapacität ist durch den Abstand zwischen Metall und Electrode bedingt. F. Kohlrausch ¹⁾ u. a. berechneten diesen Abstand aus der Capacität. Im Gegensatz zu dieser Ansicht hat Warburg ²⁾ darauf hingewiesen, dass die Polarisation, wenigstens vorwiegend, durch einen Leitungsstrom erfolgt. Dieser Ansicht nach ist die electromotorische Gegenkraft der Polarisation die einer Concentrationskette, und die Polarisationscapacität ist durch die Ionenmenge des Electrometallcs bedingt.

Auf die Bedeutung dieser Annahme für die Polarisationscapacität wurde von Ostwald aufmerksam gemacht. ³⁾

Um diese Auffassung näher zu betrachten, nehmen wir den Fall Hg in H₂SO₄ an. Hier ist die Potentialdifferenz für

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **148**. p. 143. 1873.

2) Warburg, Wied. Ann. **38**. p. 321. 1889.

3) Ostwald, Zeitschr. für phys. Chemie (Referat) **16**. p. 45. 1895.

jede Electrode, nach der Theorie von Nernst, durch den Ausdruck

$$E = RT \ln \frac{P}{p}$$

gegeben, worin P die electrolytische Lösungstension und p den osmotischen Druck des Electrodenmetalles in der Lösung bedeuten. Für eine Zelle, die aus zwei Hg-Electroden in H_2SO_4 besteht, ist die electromotorische Kraft

$$E_1 - E_2 = RT \left(\ln \frac{P}{p_1} - \ln \frac{P}{p_2} \right) = RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

In dem unpolarisirten Zustande haben wir $p_1 = p_2$, also keine electromotorische Kraft. Wenn wir jetzt einen Strom durch die Zelle schicken, so wird Hg an der Kathode aus der Lösung niedergeschlagen werden, und an der Anode in die Lösung gehen. Es wird also die Lösung in der unmittelbaren Umgebung der Kathode verdünnter und an der Anode concentrirter werden. Die Kraft der Polarisirung ist

$$E_1 - E_2 = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

wo p_1 nicht mehr gleich p_2 ist.

Dies macht die Idee der Doppelschicht jedoch nicht hinfällig. Das Potentialgefälle erfordert eine Doppelschicht. Die Capacität wird noch definirt als die Electricitätsmenge, die nöthig ist, um eine Einheitsänderung der Potentialdifferenz hervorzubringen, aber sie wird nicht allein durch die Dicke der Doppelschicht bestimmt. Sobald äussere electromotorische Kräfte wirken, wird das Gleichgewicht der Doppelschicht gestört und eine andere, der Variation des osmotischen Druckes entsprechend, wird gebildet. Die Polarisationscapacität ist hierbei, wahrscheinlich vorwiegend, ein Maass für die Concentrationsänderung.

Die oben angegebenen Messungen für Hg sind eine gute Bestätigung dieser Theorie. Je grösser die Hg-Concentration, um so kleiner wird die bezügliche Variation derselben für eine gegebene Electricitätsmenge, d. h. um so grösser sollte die Polarisationscapacität sein. Dies wurde in der That beobachtet. Beim Zusatz des Hg-Salzes findet immer ein starkes Wachsen der Capacität statt. Wäre die Capacität ausschliess-

lich durch den Abstand der Doppelschicht bestimmt, so dürfte man keine solche grosse Variation der Capacität erwarten.

Eine quantitative Beziehung zwischen Capacität und Ionenmenge lässt sich aus der Gleichung für die Potentialdifferenz ableiten.¹⁾ Differenziren wir

$$E = RT \ln \frac{C}{c}$$

so ist

$$\frac{dE}{dc} = -\frac{RT}{c}.$$

Sehen wir dc als das Maass der durch die Zelle geschickten Electricitätsmenge an, so ist dc/dE die Polarisationscapacität und proportional der Concentration. Der Einfluss der Diffusion ist hier nicht berücksichtigt und daher ist dies nicht als eine vollständige Berechnung des Vorganges anzusehen, wie auch die experimentellen Resultate darauf hinweisen. In dem Fall HCl ist zwar diese Proportionalität sehr gut, während bei $NaCl$ und H_2SO_4 die Abweichungen davon ziemlich gross sind. In allen Fällen aber gilt diese Formel in der Nähe der Sättigung.

In einer inzwischen erschienenen Notiz hat Warburg²⁾ berechnet, dass, wenn die Polarisation ganz aus der Concentrationsänderung des Electrodenmetalles herrührt, die Capacität der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl umgekehrt proportional sein muss. Messungen von M. Wien³⁾ bei Hg -Electroden in $NaCl$ -Lösung, welche mit $HgCl$ gesättigt war, für Schwingungszahlen von 64 bis 535 in der Secunde, erfüllen diese von Warburg berechnete Forderung.

Wien fand bei Schwingungszahl 535, 538 *Mf.* pro Quadratcentimeter. Unter der Annahme, dass die Telephoneinstellung auf Schwingungen, deren Frequenz 5000—10 000 in der Secunde ist, beruht, sollte nach dieser Forderung die Capacität bei der Telephonmethode zwischen 121 und 173 *Mf.* liegen. Meine Messungen aber für die mit $HgCl$ gesättigte 3-normale $HgCl$ -Lösung geben 576 *Mf.* Die Warburg'sche Berechnung scheint daher für die höheren Schwingungen nicht zu gelten.

1) Nernst, Zeitschr. für Electrochemie 3. p. 53. 1896.

2) Warburg, Verhandl. d. Phys. Gesellsch. zu Berlin. Sitzung vom 20. Nov. 1896.

3) Wien, Wied. Ann. 58. p. 37. 1896.

Wäre die Capacität durch die Concentration allein bedingt, so sollte auch die Capacität für H_2SO_4 viel höhere Werthe zeigen als für die Chloride, der viel grösseren Concentration entsprechend. In der That ist sie viel kleiner. Vielleicht sind die höheren Werthe bei den Chloriden dadurch bedingt, dass nicht alles Hg, welches sich am Transport der Electricität theilnimmt, auf die Potentialdifferenz einwirkt, d. h. dass nicht alles Hg in der Lösung als Ionen vorhanden ist. Es kann wohl sein, dass ein Theil des Hg zur Bildung eines complexen Salzes Hg_2Cl_2 , dessen Ionen Hg und HgCl_2 sind, gebraucht wird. Es giebt eine solche Reaction in dem Verhalten des Silbers in $\text{KAg}(\text{CN})_2$, wo, trotzdem nur eine geringe Menge Silber als Ion vorhanden ist, die Electrode fast unpolarisierbar ist.¹⁾

Die kleine Menge von Gasen, welche möglicherweise auf der Oberfläche des Quecksilbers vorhanden ist, könnte auch einen Einfluss ausüben.

Bei Platin, wo die Electricität durch die Gase zugeführt wird, haben wir dieselbe Formel für die Potentialdifferenz:

$$E = RT \ln \frac{P}{p}.$$

Hier aber sind es nicht die gelösten, sondern die in den Electroden occludirten Gasmengen, welche klein sind. Die Polarisation ist nicht durch die Aenderung von p , sondern durch die von P , dem Lösungsdruck, hervorgebracht. Je grösser dieser P , um so grösser sollte die Capacität sein. Dementsprechend sollte man erwarten, dass irgend eine Concentrationsänderung des occludirten Sauerstoffes bez. Wasserstoffes eine grosse Aenderung der Capacität verursachen würde. Die grosse Zunahme, welche die Capacität durch Polarisation erleidet, ist dadurch leicht erklärbar. Dass aber bei Verminderung des Druckes, wobei P und die Potentialdifferenz entsprechend kleiner werden sollten, keine wesentliche Aenderung der Capacität stattfindet, deutet darauf hin, dass entweder unter diesen Bedingungen die Gase sich in den Electroden nicht lösen, oder die Capacität nicht hauptsächlich von dem Lösungsdruck P abhängt. (Vgl. auch p. 20.)

1) Vgl. besonders Ostwald l. c.

11. Widerstandsbestimmungen.

Wäre die Wirkung der Polarisation äquivalent der eines Condensators, so könnten wir diese Anordnung für Widerstandsbestimmung gebrauchen.¹⁾ Um über die Richtigkeit der Widerstandswerthe, wie sie bei Anwendung unserer Methode erhalten werden, zu entscheiden, machte ich Messungen sowohl mit polirtem Platin, wie auch mit platinirtem und verglich die so erhaltenen Werthe mit denen, die durch die Kohlrausch'sche Methode gewonnen waren. Diese Messungen waren unter dem ersten dieser Untersuchung und alle, ausser Tabelle XI, waren vor dem Erscheinen des Artikels von M. Wien, der auch eine Widerstandszunahme fand, ausgeführt.

Da der Werth der Capacität nicht bestimmt zu werden braucht, ist es zweckmässig, eine leicht variable, compensirende Capacität anzuwenden. Grosse variable metallische Capacitäten sind schwer darstellbar, während eine variable Polarisationscapacität leicht zu realisiren ist, und eine solche wurde für diese Messungen gebraucht. Wie bei der Anordnung mit dem metallischen Condensator, war auch hier ein scharfes Minimum vorhanden. Ausser der vor dem Widerstand eingeschalteten Polarisationszelle ist die Anordnung dieselbe, wie bei der Kohlrausch'schen Methode. Als Stromquelle wurde ein kleiner Inductor mit Hammerunterbrecher (ohne vorgeschalteten Nebenschluss) angewandt.

Die Polarisationszelle bestand aus einem kleinen Glascylinder, der bestleitende Schwefelsäure enthielt. In diese waren zwei Platinelectroden eingetaucht. Diese Electroden waren auf kleine Glasplatten geklebt, welche ober- und unterhalb der Electroden durch kleine, dazwischen geklebte Glasstücke zusammen und in einer bestimmten Entfernung voneinander gehalten wurden. Die Glasplatten wurden durch eine in senkrechter Richtung (an einem Stativ) verschiebbare Klammer festgehalten, sodass die Electroden beliebig weit in die Flüssigkeit eingetaucht werden konnten. Der aus der Leitfähigkeit und den Dimensionen berechnete Widerstand dieser

1) Vgl. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 14. p. 622. 1892; F. Kohlrausch, Wied. Ann. 56. 177. 1895.

Polarisationszelle musste zu dem des Widerstandskastens hinzu addirt werden.

Dadurch, dass man die Electroden eng aneinander bringt, kann dieser Widerstand sehr klein gemacht werden. Wegen der Capillarität wurden sie jedoch nicht mehr als auf $1\frac{1}{2}$ mm einander genähert.

Blankes Platin.

Um die so erhaltenen Werthe zu prüfen, habe ich dieselben Lösungen nach der gewöhnlichen Methode gemessen. Wenn die Werthe für die blanken Electroden richtig wären, dann müsste das Verhältniss der zwei Widerstände dasjenige für alle sein, d. h. das Verhältniss der Widerstandscapacitäten der zwei Gefässe. Die blanken Electroden hatten ungefähr eine Oberfläche von je 1 cm^2 und waren $2,5\text{ cm}$ voneinander entfernt. Die Verbindung wurde durch Glasröhren hergestellt, welche mit Quecksilber gefüllt waren. Diese letzteren gingen durch den aus Hartgummi bestehenden Gefässdeckel, in welchen sie so eingesetzt waren, dass die Electroden immer gleichweit in die Flüssigkeit eintauchten.

Tabelle VIII.

Lösung	w_p	w_k	$\frac{w_p}{w_k}$
0,005 KCl	245,4	80,4	3,05
0,01 „	216,6	68,7	3,15
0,1 „	42,8	13,1	3,24
H ₂ SO ₄	390,5	129,8	3,01
„	194,7	63,5	3,06
0,01 CuSO ₄	316,9	99,0	3,19
0,1 „	51,8	15,5	3,34
0,01 ZnSO ₄	310,6	100,9	3,08
0,1 „	59,9	17,4	3,36

Die platinirten Electroden, welche für den vergleichenden Versuch verwendet wurden, waren in derselben Weise aufgehängt und in einem anderen Deckel desselben Gefässes befestigt. Sie hatten bei gleicher Entfernung eine zehnmal so grosse Oberfläche als die kleineren. Sie waren ohne störenden Einfluss der Polarisation bis zu 0,1 normalen Lösungen

verwendbar. Tabelle VIII zeigt die Resultate dieses Vergleiches. w_k ist der Widerstand bei Anwendung der grossen platinirten Electroden, w_p der Widerstand bei den kleineren blanken Electroden, welche Werthe vermittelt der compensirenden Polarisationszelle erhalten wurden. In der letzten Columnne stehen die Verhältnisse dieser beiden. Die unterstrichene Zahl (mit sehr verdünnten Lösungen bestimmt) ist das wahre Verhältniss. Die angegebenen Concentrationen sind nur annähernd.

Diese Resultate zeigen deutlich ein Wachsen der Widerstandswerthe mit der Polarisisation.

Einfluss des Ausglühens.

Die nächste Untersuchung hatte den Zweck, die Wirkung des Ausglühens der Electroden zu prüfen. Ein Widerstandsgefäss mit einer blanken Electrode, mit der Oberfläche 8 cm², zeigte einen Widerstand von 60,5 Ohm, nach dem Ausglühen eines Theiles der blanken Electrode 52,2 Ohm und nach gutem Ausglühen der ganzen Fläche 48,4 Ohm. Das Ausglühen hat also offenbar einen bedeutenden Einfluss auf das Kleinerwerden des Widerstandes. Dass er denselben nicht ganz beseitigt, wurde durch einen Versuch mit einem anderen Paar ausgeglühter Electroden gezeigt. Die Concentrationen dieser Lösungen waren genau. Die Messungen wurden bei 18° ausgeführt und die Werthe derselben dann mit denen von Kohlrausch für dieselben Lösungen angegebenen Leitfähigkeiten verglichen.¹⁾

Das Product dieser Widerstände mal den Kohlrausch'schen Leitfähigkeiten müsste die Widerstandscapacität dieses Gefässes geben.

Tabelle IX.
Ausgeglühtes Platin.

Lösung	Conc.	w_p	Kohl. Leitf. mal 10 ⁸	Prod.
KCl	0,01	480,8	11,47	5515
„	1,0	6,37	918,6	5851
H ₂ SO ₄	5%	2,95	2022,	5965

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 161. 1885.

Wären diese Widerstandswerthe richtig, so würde das Product constant sein. Die anscheinende Zunahme des Widerstandes ist geringer als vor dem Ausglühen, aber noch immer bemerkbar.

Platinirtes Platin.

Eine ausgedehntere Vergleichung wurde mit den platinirten Electroden angestellt. Diese hatten je eine Oberfläche von ungefähr $0,8 \text{ cm}^2$ und ihre Entfernung betrug 4 cm. Ein gutes Minimum ohne Compensation konnte erhalten werden, wenn die Lösungen 0,01-normal oder noch verdünnter waren. Die Electroden der Polarisationszelle waren ebenfalls platinirt. Im übrigen war die Einrichtung dieselbe, wie bei den blanken Electroden. Die Werthe wurden direct mit denen von F. Kohlrausch verglichen. Die Concentration der Schwefelsäure wurde aus dem specifischen Gewicht berechnet. Das Widerstandsgefäß stand in einem Wasserbade und die Temperatur war während der Messungen nie mehr als $0,1^\circ$ von 18° entfernt und wurde nach dem Temperaturcoefficienten von F. Kohlrausch auf 18° umgerechnet. Bei allen Lösungen von grösserer Leitfähigkeit als 0,1-normal war der Widerstand der Polarisationszelle stets grösser als die Fehler der Beobachtung. Er schwankte zwischen 0,069 und 0,140 Ohm. Bei der 0,01-normalen Lösung von KCl war die Polarisation so klein, dass die Polarisationszelle ausgeschaltet werden konnte, ohne dass eine Einwirkung auf die Lage und Schärfe des Minimums zu bemerken war. Bei allen anderen Lösungen musste die Polarisationszelle eingeschaltet werden.

w_p bezeichnet den gemessenen Widerstand der verschiedenen Lösungen. Für die kleineren Widerstände ist der angegebene Werth das Mittel von zwei oder drei Messungen an verschiedenen Punkten der Brücke.

In der nächsten Columnne stehen die Leitfähigkeiten mal 10^8 , wie von Kohlrausch angegeben. In der letzten Columnne das Product dieser beiden, also die Widerstandscapacität meines Gefäßes mal 10^8 .

Tabelle X.

Platinirtes Platin.

Abstand 4 cm. Oberfläche = 0,8 cm².

Lösung	Conc.	w_p	Kohlr. Leitf. mal 10 ⁸	Widerst.-Ca- pacität mal 10 ⁸	Diff.
KCl	0,01	477,8	11,47	5484	0
„	0,1	52,3	104,7	5478	— 6
H ₂ SO ₄	ca. 1%	12,08	454,7	5493	+ 9
KCl	1	5,977	918,6	5503	+ 19
„	2	3,136	1746	5476	— 8
H ₂ SO ₄	ca. 5%	2,705	2022	5470	— 14
				Mittel 5484	

Es ist hier keine Zunahme des Widerstandes. Das Schwanken ist klein und unregelmässig.

Diese Differenz der Widerstandswerthe, je nachdem man polirtes oder platinirtes Platin anwendet, entspricht der Differenz in der Schärfe des Minimums bei den Capacitätsmessungen. Es liegt nahe zu vermuthen, dass die gegebenen Widerstandswerthe bei polirtem Platin eine Function der Stromstärke sind. Dies wurde durch einen Versuch unter Anwendung zweier Stromstärken bewiesen. Die Anordnung war dieselbe wie für die Capacitätsbestimmung (Fig. 2), ausser dass ein Widerstandskasten und Constantendraht mit variablem Quecksibercontact anstatt des Flüssigkeitswiderstandes in Zweig 1 eingeschaltet waren. Das Capacitätsminimum war in beiden Fällen scharf. Das Widerstandsminimum war viel schärfer bei dem kleineren Strom als bei dem stärkeren, aber in beiden Fällen nicht sehr genau, wie die Differenzen der einzelnen Messungen zeigen. Die einzelnen Messungen der folgenden Tabelle wurden abwechselnd mit der kleineren und der grösseren Spannung genommen, sodass irgend eine andere Ursache der Zunahme des scheinbaren Widerstands ausgeschlossen ist.

Die Differenz im Verhalten des blanken und platinirten Platins ist vermuthlich durch die grosse Differenz der Polarisation zu erklären. Es ist wohl möglich, dass das blanke Platin sich gerade wie das platinirte verhalten würde, wenn seine Polarisation von derselben Grösse wäre.

Tabelle XI.

Blankes Platin in H_2SO_4 .Oberfläche $0,65 \text{ cm}^2$. Abstand 2 mm.

Mittl. Spannung an den Brückenenden	Capacität in Mf.	Widerstand Ohm
		0,621
0,048 Volt	50,8	0,619
		0,626
		Mittel 0,622
		0,688
0,6 Volt	53,9	0,712
		0,710
		Mittel 0,703

Was der kritische Werth der Polarisation ¹⁾, welcher bei Hg und platinirtem Pt gefunden war, bedeutet, ist nicht ohne weiteres zu sagen. Offenbar fängt hier ein neuer Vorgang an. Wahrscheinlich ist die Vermuthung von Nernst ²⁾, dass eine Zersetzung des Wassers stattfindet. Diese Annahme würde das schlechte Minimum, wie auch die Vermehrung des Widerstands erklären.

Was in vielen Fällen von praktischem Werth sein mag, ist der Umstand, dass eine bedeutende Polarisation mit platinirten Electroden durch eine ähnliche Polarisation oder einen Condensator compensirt werden kann und dass die Ablesung noch die richtigen Widerstandswerthe giebt.

Zusammenfassung.

1. Für kleine Stromstärken ist die Polarisation ein umkehrbarer Process und die Gegenkraft wird streng durch die Kohlrausch'sche Gleichung $\epsilon = 1/c \int j dt$ gegeben.

2. Bei der Anwendung von stärkeren Strömen ist es unmöglich, ein gutes Minimum zu erhalten.

3. Die Capacität von Quecksilberelectroden hängt in erster Linie von der Menge gelöster Hg-Ionen ab.

1) p. 10.

2) Nernst, Zeitschr. f. Electrochem. 3. p. 248; Referat über die Arbeit von Wien.

4. Die Capacität von Platinelectroden hängt sowohl von dem in den Electroden occludirten Wasserstoff, bez. Sauerstoff, wie auch von der Concentration des Electrolyten ab.

5. Die bei dieser Anordnung gefundenen Widerstandswerthe sind bei platinirtem Platin richtig, bei blankem leicht zu gross.

6. Meine Resultate, speciell bei Hg und mit Calomel gesättigter Kochsalzlösung, sind mit denen von M. Wien nicht in Uebereinstimmung, indem dieser Forscher eine starke Abhängigkeit der Polarisationscapacität von der Schwingungszahl, ich aber ein sehr scharfes Minimum, d. h. eine exacte Gültigkeit der Kohlrausch'schen Condensatorgleichung constatirte. — Die Aufklärung dieser Differenz muss Sache einer weiteren Untersuchung sein.

Meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Nernst, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich während der Ausführung derselben freundlichst unterstützte, möchte ich hiermit meinen wärmsten Dank aussprechen.

Göttingen, März 1897.