XIII. Elektrische Polarität und Ungleichheit der amalgamirten Zinkelektroden in schwefelsaurem Zinkoxyd; von Hrn. E. Patry.

(*Arch. d. scienc. phys. et nat.* Nov. 1868.)

Bei einer Reihe von Versuchen über den galvanischen Widerstand der Flüssigkeiten, bei welchen ich Hrn. Paalzow in Berlin unterstützte, erwiesen sich Polarisation und (galvanische) Ungleichheit der sogenannten unpolarisirbaren Elektroden als Fehlerquellen. Ich wurde dadurch veranlaßt den Gegenstand speciell zu untersuchen, wobei er mir mit gutem Rathe beistand.

Unpolarisirbare Elektroden erhält man bekanntlich, indem man amalgamirtes Zink in schwefelsaures Zink bringt. Als ich vorschriftsgemäß Zink und käuflichen Zinkvitriol anwandte, fand ich, daß die Polarisation und die Ungleichheit immer sehr merklich waren, sobald der Widerstand der Kette nicht sehr beträchtlich war. Ich bemerkte, daß sich an die Oberfläche der Elektroden sehr viele Gasblasen setzten und eine Flamme diese Blasen anzündete, was bewies, daß das Gas in denselben Wasserstoff war. Annehmend, daß in der Lösung freie Schwefelsäure enthalten sey, sättigte ich sie mit kohlenisaurem Zinkoxyd, welches ich der zwei bis drei Stunden lang auf 100° C. gebrachten Lösung hinzufügte. Dieses Sieden ist nothwendig, da die Erfahrung mir zeigte, daß eine bloße Zumischung nur eine sehr schwache Wirkung hatte. Die filtrirte Lösung enthielt schwefelsaures Zink, eine höchst geringe Menge kohlenisaures Zink und basisch schwefelsaures Zink, welches sich während des Siedens gebildet hatte. Dieses Gemenge gab eine viel geringere Polarisation.

Ich verglich alsdann die Polarisation und Ungleichheit, welche in gewöhnlichem schwefelsaurem Zinkoxyd stattfinden, mit denen, welche in der von mir mit kohlenisaurem Zink behandelten Lösung entstanden, und maafs diese verschiedenen Werthe.

Zu dem Ende nahm ich Glaströge von 80^{mm} Länge, 30^{mm} Breite und Höhe. Die Elektroden von amalgamirtem Zink maasssen 75^{mm} auf 18. Eine Verlängerung der Zinkplatte erlaubte, den Leitungsdraht ausserhalb der Flüssigkeit zu befestigen.

Mittelst eines Commutators konnte dieser Trog eingeschaltet werden in eine Kette, bestehend aus einer galvanometrischen Spiegel-Busssole und einer Wheatstone'schen Brücke, die zur Einführung des Stromes diente. Derselbe Commutator setzte die Elektroden mit einander in Verbindung, wenn sich der Apparat ausserhalb der Kette befand.

Der Widerstand der galvanometrischen Spiegel-Busssole betrug 694 Siemens'scher Einheiten, dagegen der des Troges nur 3 bis 4. Dieser letztere konnte also gegen den ersteren vernachlässigt werden.

Andrerseits war das Daniell'sche Element, welches die Brücke alimentirte, versehen mit einem Rheostat von 162 Einheiten, welcher erlaubte, die Veränderungen der Säule, deren Widerstand etwa eine Einheit betrug, zu vernachlässigen. Dieser Rheostat und die Lage des Läufers waren so beschaffen, dass die Säule nur ein Hundertel ihrer elektromotorischen Kraft liefern konnte.

Vor Allem zeigten mir einige Versuche, dass die Säule hinlänglich constant war.

Erster Versuch. *Rohes schwefelsaures Zinkoxyd.*

Die *Ungleichheit* gab für die Ablenkungen des Spiegels folgende Zahlen.

18 ^{mm}	nach	1 Minute	
20	»	5	»
23	»	10	»
15	»	30	»
12	»	20	»
12	»	40	»
12	»	60	»

Die Zahl 12 kann nach Ablauf einer gewissen Zeit als constant angesehen werden. Wir werden weiterhin zeigen,

wie aus dieser Zahl die elektromotorische Kraft herzuleiten ist.

Polarisation. Der Strom zunächst durch den Trog, dann direct durchgeleitet, gab: erstlich die Kraft des Stroms weniger die Polarisation, und je nach dem Sinn, mehr oder weniger die Ungleichheit; zweitens den Strom allein.

Sey C der Strom, P die Polarisation und J die Ungleichheit, so gab der Strom folgende Resultate:

$$\left. \begin{array}{l} C - P - J = 498^{\text{mm}} \\ C = 519^{\text{mm}} \end{array} \right\} (1)$$

also: $P + J = 21^{\text{mm}}$

In der anderen Richtung den Strom hindurchgesandt:

$$\left. \begin{array}{l} C - P + J = 487 \\ C = 484 \end{array} \right\} (2)$$

$J - P = 3$

Combinirt man (1) und (2), so erhält man:

$$\begin{array}{ll} \text{Ungleichheit} & . \quad 12^{\text{mm}} \\ \text{Polarisation} & . \quad 9^{\text{mm}} \end{array}$$

Diese Versuche werden durch das oben für die Ungleichheit gefundene Resultat bestätigt.

Zweiter Versuch. Schwefelsaures Zinkoxyd behandelt mit kohlensaurem Zinkoxyd.

Er giebt sehr rasch

$$J = 3^{\text{mm}} = \text{Constans}$$

darauf den Strom hindurchgeleitet

$$\begin{array}{l} C - P + J = 462 \\ C = 459. \end{array}$$

Im anderen Sinn

$$\begin{array}{l} C - P - J = 476 \\ C = 469 \end{array}$$

woraus:

$$J = 3; P = 0.$$

Berechnung der aus der Ungleichheit und der aus der Polarisation der Elektroden entspringenden elektromotorischen Kraft.

Wir haben eine Kette, in welche sich drei elektromotorische Kräfte einführen lassen. Sie sind proportional der

von jeder derselben erzeugten Ablenkung. Ist 500^{mm} die von einem Hundertel der Säule bewirkte mittlere Ablenkung, so wird die *einem* Millimeter entsprechende *elektromotorische Kraft* seyn 0,00002.

Wir folgern daraus, daß die von der Ungleichheit her-
rührende elektromotorische Kraft mit der ersten Lösung ist:

0,00024 einer Daniell'schen Kette

und mit der zweiten Lösung:

0,00006

Die aus der Polarisation entspringende elektromotorische Kraft ist im ersten Falle:

0,00018

und im zweiten Falle Null.

Dieselbe Methode, angewandt auf Schwefelsäure von 1,08 Dichte bei 27° C. und auf amalgamirte Zinkelektroden, giebt:

$J = 25^{\text{mm}}$ und $P = 15^{\text{mm}}$

Da die Säule eine Ablenkung von 480^{mm} hervorbringt, so sind die elektromotorischen Kräfte:

$$J = \frac{25}{48000} = 0,00052$$

$$P = \frac{15}{48000} = 0,000312.$$

Wir sehen also, daß bei Anwendung von amalgamirten Zinkelektroden das *schwefelsaure Zinkoxyd* eine bedeutende *Ungleichheit* und bedeutende *Polarisation* giebt, sobald es freie Schwefelsäure enthält und man mit kleinen Widerständen arbeitet, daß aber die erstere auf ein Viertel, und die letztere auf Null reducirt werden kann, wenn man die freie Säure durch kohlensaures Zinkoxyd sättigt.