**6. Untersuchungen
am stromliefernden Daniellelement;
von Walter Block.**

(Auszug aus dem zweiten, bisher nicht veröffentlichten Teil der
Königsberger Inaugural-Dissertation.)

Die vorliegenden Untersuchungen sollen sich mit Fragen beschäftigen, die sich auf Erscheinungen in galvanischen Elementen beziehen, wenn diesen Strom entnommen wird. An anderer Stelle¹⁾ ist darauf eingegangen, nach welchen Methoden und unter welchen Bedingungen die Konstanten eines Elementes, innerer Widerstand und Spannung bestimmt werden können. Ich will daher an dieser Stelle nicht darauf eingehen. Ich wiederhole hier nur, daß die nachfolgenden Untersuchungen am Daniellelement in seiner reversibeln Form vorgenommen sind, an dem Element, das sich die längste Zeit als Normalelement erhalten hat und der Typus aller viergliedrigen Elemente mit flüssigem Depolarisator ist, ein Typus, der für unsere Zwecke nur in Frage kommt. Es ist nicht das Ziel der Arbeit, dieses Element als ideales stromlieferndes Normalelement — eine solche Ausdrucksweise widerspricht sich selbst — hinzustellen, sondern es soll nur untersucht werden, mit welcher Genauigkeit das Element als Spannungsnormal angesehen werden kann, wenn es durch bestimmte Widerstände — ich vermeide es absichtlich, die Stromstärke anzugeben — geschlossen wird. Eine Theorie der beobachteten Erscheinungen zu geben, liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit.

I. Bemerkungen über die passende Konstruktion des Elementes.

Für unsere Zwecke kann von der Unzahl verschiedener Konstruktionen des Daniellelementes nur eine sehr beschränkte Zahl in Frage kommen. Zunächst können keine Elemente berücksichtigt werden, die verdünnte Elektrolyte benutzen,

1) Inaugural-Dissertation. Königsberg i. Pr. 1906.

da deren Zusammensetzung sich bei Stromentnahme zu sehr verändert; außerdem haben sie noch den Nachteil des großen inneren Widerstandes. Bei meinen ersten Versuchen, die sich speziell auf Widerstandsmessungen bezogen, ergab es sich als sicher, daß ein Versuch, Elemente mit gleichem inneren Widerstand zu bauen, aussichtslos war, abgesehen davon, daß dieser schon von der geometrischen Form des Elementes abhängig ist. Um den Einfluß dieses nun auf das kleinste Maß herabzudrücken, bleibt nur übrig, ein Element mit kleinem inneren Widerstand auszuwählen.

Als zweckmäßigste Form ergab sich demnach die ursprüngliche Zylinderform, mit einem Zinkkreuz. Die Dimensionen der im folgenden benutzten Elemente waren so gewählt, daß zwei Typen benutzt wurden, die in Gläsern von 80 und 95 mm Durchmesser und 150 bez. 180 mm Höhe untergebracht waren. Die Kupferelektroden hatten ca. 165 bez. 445 cm² Oberfläche, die Zinkkreuze ca. 175 bez. 420 cm².

Das Kupferblech wurde durch Einsetzen in ein Hilfselement und Kurzschließen dieses mit einer stets frischen Schicht elektrolytischen Kupfers überzogen, das Zink durch Eintauchen in HgNO₃ amalgamiert.

Die Elektrolyte, Kupfersulfat und Zinksulfat wurden stets konzentriert benutzt. Ein geringes Vermischen beider Flüssigkeiten ist praktisch ohne Belang. Die Konzentration des Kupfersulfates durch Kristalle künstlich zu erhalten, ist von geringerem Wert, denn einerseits wird, wenn man den ganzen zur Verfügung stehenden Raum mit Kristallen ausfüllt, der Widerstand in ganz unkontrollierbarer Weise vergrößert, andererseits halten Kristalle, die nur den Boden bedecken, auch nur die untersten Schichten konzentriert, wie durch quantitative Messungen festgestellt wurde.

Die Oberfläche des Kupfers bleibt bei Stromentnahme unverändert, während am Zink sich nach kurzer Zeit Zinkschwamm in größeren Mengen bildet, eine Tatsache, die für die physikalische Chemie nicht ohne Interesse ist.¹⁾ Von störendem Einfluß auf den Spannungsverlauf ist indessen ein Kupfer-

1) Vgl. z. B. W. Luther u. N. Schilow, Zeitschr. f. physik. Chem. 46. p. 808. 1903.

niederschlag auf dem Zink, der sich sehr leicht bildet und auf keine Weise verhindert werden kann.

II. Über den Spannungsverlauf der geschlossenen Elemente.

Die ersten Beobachtungen beziehen sich darauf, wie die Spannung der geschlossenen Elemente sich mit der Zeit verändert. Die Beobachtungen wurden so angestellt, daß die Klemmspannungen am Kompensationsapparat gemessen wurden. Im Zusammenhang damit wurde gleichzeitig die Frage behandelt, wie es zu erreichen ist, um möglichst schnell eine konstante Spannung, oder doch einen konstanten Gang derselben zu erzielen. Als zweckmäßigstes Mittel hierfür in manchen Fällen erwies sich ein Kurzschluß der Elemente gleich nach dem Zusammensetzen, der sich über 5—10 Min. erstreckte.

Es soll zunächst eine kleine Zahl von Beispielen gegeben werden, um zu zeigen, wie die Beobachtungen angestellt wurden, und wie sie übereinstimmen. Es sind Beobachtungsreihen mittlerer Übereinstimmung ausgewählt.

I.			II.		
Äußerer Widerstand 200 Ω			Äußerer Widerstand 20 Ω mit Kurzschluß zu Beginn		
Zeit	Element I	Element II	Zeit	Element I	Element II
0 ^h 0 ^m	Elemente angesetzt		0 ^h 0 ^m	Elemente angesetzt und kurz geschlossen	
25	1,0675 Volt	1,0693 Volt		durch 20 Ω geschlossen	
34	93	1,0729	10		
45	97	44	20	1,0208 Volt	1,0288 Volt
1 1	1,06939	1,07497	30	07	86
9	917	494	45	09	84
23	886	465	1 5	11	83
45	829	332	20	1,02139	1,02830
2 35	642	1,06986	45	169	860
3 4	528	795	2 5	214	887
4 17	475	663	46	264	920
6 51	785	810	3 18	305	953
9 33	950	940	5 48	482	1,03070
24 40	1,06819	1,06837	23 51	1,02291	1,02730

Die Zahlen sind so weit mitgeteilt, daß die letzte Stelle bis auf 1—2 Einheiten sicher ist. Um Raum zu sparen, sollen

nun nicht die ganzen Beobachtungsreihen mitgeteilt, sondern nur die Resultate zusammengefaßt werden:

Die Größe der Elemente hat auf den Spannungsverlauf keinen wesentlichen Einfluß. Die Spannung in den großen Elementen nimmt ein wenig schneller ab als in den kleinen, eine Tatsache, die wohl durch das Sinken der Konzentration in den oberen Schichten der Kupfersulfatlösung zu erklären ist.

Von Interesse sind vielleicht noch die Mitteilungen über den Einfluß eines Kurzschlusses von vielleicht 10 Min. Dauer auf den Verlauf der Spannung.

Bei offenen Elementen und bei großen äußeren Widerständen — etwa in den Grenzen von ∞ bis $500\ \Omega$ — ist er von unwesentlichem Einfluß auf den Verlauf der Spannung.

Bei mittleren Widerständen — etwa von $500\ \Omega$ bis $100\ \Omega$ — zeigt es sich, daß ein Kurzschluß schädlich wirkt; ohne diesen erreicht ein Element viel schneller eine gewisse Konstanz der Spannung.

Höchst eigentümlich ist das Verhalten der Elemente bei kleinen äußeren Widerständen — etwa $100\ \Omega$ bis $20\ \Omega$, und weiter herunter zu gehen, kann ich nach meinen Erfahrungen nicht empfehlen —, da die Elemente ohne Kurzschluß stundenlang einen beträchtlichen Anstieg der Spannung aufweisen, während diese nach dem Kurzschluß eine völlig genügende Konstanz nach vielleicht 30 Min. erhält.

Allgemein würde also die Regel aufzustellen sein, daß es nur dann ratsam ist, durch Kurzschluß die Spannung konstanter zu machen, wenn dem Element ein Strom von ca. 0,01 bis 0,05 Amp. entnommen werden soll.

Zu bemerken ist noch, daß nach Kurzschluß die Spannung etwas schneller abnimmt, als gewöhnlich, was wohl durch die starke Stromentnahme von ca. 0,5 Amp. während 10 Min. seine Erklärung findet.

Ähnliche Untersuchungen, wie oben mitgeteilt, bei Widerstandsmessungen anzustellen, ist von keinem großen Wert. Denn die Widerstände verschiedener Elemente sind so abweichend, daß man ein völlig klares Bild nicht erhält.

Der Widerstand der kleinen Elemente schwankt zwischen $0,9$ — $1,4\ \Omega$; kleinere Werte habe ich nie, größere bisweilen erhalten. Von der Temperatur ist er ebenso abhängig, wie

der der Elektrolyte, d. h. er sinkt bei steigender Temperatur. Vom hindurchgehenden Strome — die Beobachtungen geschahen nach der modifizierten Lessschen Methode¹⁾ — ist er wenig abhängig, entsprechend der geringen Polarisierung der Elemente. Eine zuverlässige Angabe, wie er mit wachsender Stromstärke steigt, konnte nicht erhalten werden. Zeitlich verändert er sich so, daß er sich gleich nach dem Ansetzen stark füllt, bis er in einer halben Stunde einen konstanten Wert erhält, der stundenlang andauert. Dann beginnt er langsam gleichzeitig mit der Bildung von Zinkschwamm zu steigen.

Der innere Widerstand der großen Elemente liegt in der Grenze von 0,6—1,0 Ω . Sonst gilt für diese das gleiche.

III. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Spannung und seiner Abhängigkeit von der Stromstärke.

Während alle bisherigen Temperaturkoeffizientenbestimmungen sich darauf beschränken, diesen in stromlosem Zustand zu messen, soll im folgenden der Versuch gemacht werden, diesen bei Stromabgabe zu beobachten.

Die Beobachtungen wurden so angestellt, daß die Klemmspannungen von einer großen Zahl Elemente während ca. 24 Std. gemessen wurden, die in zwei Gruppen auf den Temperaturen von ca. 20° und 7° gehalten wurden. Die Temperatur wurde im Innern der Elemente gemessen. Widerstandsmessungen zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft wurden als überflüssig nicht angestellt, da deren Einfluß auf den Wert des Temperaturkoeffizienten sich nur bei stärkeren Strömen merkbar machte, aber noch innerhalb der tatsächlichen Fehlergrenze blieb.

Es wurden drei umfangreiche Messungsreihen gemacht, deren Resultate folgende waren:

	Äußerer Widerstand ∞	100 Ω	20 Ω
I	+1,6	+4,9	+24 . 10 ⁻⁴ Volt
II	2,2	5,5	33
III	2,3	4,7	27
Mittel:	+2	+5	+28 . 10 ⁻⁴ Volt

1) Vgl. Dissertation p. 19.

Es ergibt sich damit das überraschende Resultat, daß das Element in offenem und geschlossenem Zustande einen verschiedenen Temperaturkoeffizienten der Spannung besitzt, und zwar steigt dieser mit der Stromentnahme. Die Werte von $+2$ und $+5 \cdot 10^{-4}$ Volt können als ziemlich sicher angesehen werden, während der Wert von $+28 \cdot 10^{-4}$ Volt einen größeren Anspruch auf Genauigkeit nicht machen kann, trotz der relativ guten Übereinstimmung der Einzelwerte.

Jedenfalls steht aber damit die Tatsache fest, daß man bei geschlossenen Elementen durchaus nicht den Temperaturkoeffizienten der Spannung im offenen Zustand als den allgemein gültigen ansehen darf.

Zur genauen Definition der Lösungen, die ich benutzte, will ich noch bemerken, daß alle, sowohl in den Elementen, die bei der höheren Temperatur beobachtet wurden, wie bei den in der niedrigeren, stets konzentriert waren.

IV. Abhängigkeit der Spannung von Daniellelementen vom hindurchgehenden Strom.

Es soll endlich noch die Frage behandelt werden, wie groß in den von uns untersuchten Elementen die Spannung der Polarisation ist. Ich will feststellen, wie groß die Polarisation ist, die durch den eigenen Strom des Elementes hervorgerufen wird, d. h. ich will untersuchen, wie groß die Spannung des Elementes im offenen und wie groß sie bei gegebenem äußeren Widerstand ist. (Bemerken will ich noch, daß unter Spannung, die gesamte elektromotorische Kraft, nicht etwa Klemmspannung zu verstehen ist.) Die Differenz der so erhaltenen Werte gibt die Polarisation, die einem gegebenen äußeren Widerstande entspricht.

Die Beobachtungen wurden stets an mehreren Elementen gleichzeitig nach der in meiner Dissertation p. 46 angegebenen Paalzowschen Methode angestellt. Es wurde der Verlauf der Klemmspannung gemessen, dann wurden die Elemente durch den doppelten Widerstand geschlossen, und dann der weitere Spannungsverlauf bei dem ersten äußeren Widerstande. Aus den erhaltenen Daten ergab sich dann die elektromotorische Kraft. Als Widerstand wurde der mittlere der zugleich beobachteten Elemente angesehen, als Spannung der mittlere beob-

achtete Wert, der Wert, der als der durchschnittliche angesehen werden konnte, wenn das Element seine größte Konstanz erreicht hatte.

Die äußeren Widerstände, bei denen beobachtet wurde, waren: ∞ , 4000, 400, 200, 100, 40 und 20 S.E.

Es wurden drei vollständige Reihen für die kleinen Elemente beobachtet. Es ergab sich dann als Mittelwert der Spannung der offenen Elemente, unter sorgfältiger Berücksichtigung aller Vorsichtsmaßregeln

1,0770 Volt.

Dieser Wert kann zugleich als der definitive von mir erhaltene Wert für das Element

angesehen werden.

Zwei einzelne Beobachtungssätze sollen hier (p. 512) mitgeteilt werden.

Die gesamten Resultate der drei Beobachtungsreihen sind folgende:

Äußerer Widerstand	∞	400	200	100	40	20 S.E.
I	1,07695	0717	0709	0700	0696	0674 Volt
II	71	21	11	03	94 ₅	70 „
III	70	22	10	03 ₅	98	65 „
Mittel	1,0770	0720	0710	0702	0696	0669 „
Polarisation	0	0,0050	0060	0068	0074	0101 „

Das Daniellelement ist also durchaus nicht als polarisationsfrei anzusehen; diese übersteigt aber bei einer durchschnittlichen Stromentnahme nicht den Wert von 0,01 Volt.

Gegen die mitgeteilten Zahlen kann nun der Einwand erhoben werden, daß sie zu speziell sind. Ich habe deswegen mehrere ähnliche Beobachtungen gemacht, um die allgemeine Gültigkeit nachzuweisen.

Zunächst bestimmte ich die Polarisation in den großen Elementen. Es ergab sich z. B. bei einem Beobachtungssatze bei 100 S.E. äußerem Widerstand 1,0712 Volt, als mittlere Spannung der offenen Elemente 1,0782 Volt, also als Polarisation 0,0070 Volt, ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenze mit obigem übereinstimmt.

I.

Äußerer Widerstand 4000 S.E.

Element-Nr.

Zeit	I Elemente angesetzt				IV offen
0 ^a 0 ^m	I	II	III		
1 0	1,07808	1,07442	1,07844		1,07819
30	384	445	417		389
2 0	386	561	458		386
5 15	462	655	711		541
25	468	664	721		552
	durch 8000 S.E. geschlossen				
35	0,58718	0,58870	0,58905		
45	722	876	911		
	durch 4000 S.E. geschlossen				
55	1,07489	1,07696	1,07759		582
6 5	492	699	764		586
22 30	365	886	681		1,08102
Spannung des offenen Elementes 1,0810 Volt					
Mittlere Spannung der übrigen Elemente 1,0764 Volt					
Widerstandsbestimmung					
5 ^a 15 ^m	1,07609				Widerstand 2,60 S.E.
25	618				
35	0,58831	1,07638			
45	836	0,58834			
55	1,07648				Korrigierte Spannung
6 5	652				1,0769 Volt

II.

Äußerer Widerstand 40 S.E.

Element-Nr.

Zeit	I Elemente angesetzt				IV offen
0 ^a 0 ^m	I	II	III		
42	1,08737	1,08844	1,08839		1,07461
1 18	772	910	856		529
2 3	788	965	876		584
5 6	878	1,04059	904		748
16	878	062	910		
	durch 80 S.E. geschlossen				
26	0,52707	0,52805	0,52764		
36	698	803	761		
	durch 40 S.E. geschlossen				
46	1,03877	1,04072	1,03915		
56	902	083	924		861
28 20	830	1,03923	685		745
Spannung des offenen Elementes 1,0775 Volt					
Mittlere Spannung der übrigen Elemente 1,0388 Volt					
Widerstandsbestimmung					
5 ^a 6 ^m	1,03947				Widerstand 1,181 S.E.
16	950				
26	0,52759	1,03956			
36	754	0,52757			
46	1,03958				Korrigierte Spannung
56	970				1,0696 Volt

Weiterhin untersuchte ich die Polarisation in den kleinen Elementen, wenn die Form dieser so verändert wurde, daß das Kupferblech fest um den Tonzylinder herumgelegt wurde. Es ergab sich hier bei ebenfalls 100 S.E. äußerem Widerstand z. B. als Spannung 1,0702 Volt, als Spannung der offenen Elemente 1,0770 Volt, also als Polarisation 0,0068 Volt, wie oben. Ähnliche Reihen wurden mehrfach wiederholt und ergaben stets die gleichen Resultate.

Wir haben damit folgendes allgemeine Resultat:

Die Polarisation ist in Elementen mit konzentrierter Lösung nur abhängig von der Stromstärke, ein Resultat, auf das z. B. schon F. Neumann in seinen Vorlesungen¹⁾ hinweist, allerdings noch ohne Hinweis auf die Konzentration der Lösungen.

Um die beobachteten Erscheinungen zu erläutern, und um einige Anhaltspunkte zur Erklärung zu finden, habe ich noch einige Versuche an Elementen mit verdünnten Lösungen angestellt, während die Elemente sonst die gleichen bleiben. Ich benutzte $\frac{1}{1}$ -Normallösungen. Den Anspruch auf gleiche Genauigkeit wie früher können diese Beobachtungen nicht machen, denn die Elemente erwiesen sich als höchst inkonstant. Wie stark diese waren, geht zur Genüge aus den mitgeteilten Zahlen hervor.

Polarisation in großen und kleinen Elementen bei $\frac{1}{1}$ -norm. Lösungen.
Äußerer Widerstand 100 S.E.

Element		Große Elemente		Kleine Elemente	
Zeit		I	II	III	IV
Elemente angesetzt					
0 ^h 0 ^m	offen				
5 6		1,10301	1,10435	1,10362	1,10379
16		295	431	353	374
26		291	425	344	372

Äußerer Widerstand 200 S.E.

46	0,53455	0,53777	0,52503	0,52305
56	382	684	689	216
6 6	344	606	830	196

1) F. Neumann, Vorlesungen über elektrische Ströme. Leipzig 1884. p. 70.

Äußerer Widerstand 100 S.E.				
Element	Große Elemente		Kleine Elemente	
Zeit	I	II	III	IV
26 ^m	1,05381	1,05031	1,04359	1,05244
36	406	4922	504	281
46	549	5024	664	326
56	665	194	753	349
Äußerer Widerstand 200 S.E.				
7 ^h 16 ^m	0,58648	0,58671	0,58306	0,58217
26	648	670	315	207
36	647	671	322	197
offen				
56	1,10363	1,10511	1,10422	1,10455
6	364	514	401	451
10	362	511	384	445
Spannung offen	1,10329	1,10455	1,10328	1,10413
Sp. bei 200 S.E.	0,58621	0,58680	0,52994	0,52723
Sp. bei 100 S.E.	1,05500	1,05043	1,05988	1,05446
Korr. Sp. bei 100 S.E. }	1,0904	1,0978	1,0744	1,0662
Polarisation	0,0029	0,0068	0,0294	0,0379
Mittel:	0,0099 Volt		0,0337 Volt	

Wir erhalten also hieraus bei ebenfalls 100 S.E. äußerem Widerstand als Polarisation der großen Elemente 0,0099 Volt, als die der kleinen 0,0337. Wenn diese Zahlen auch nicht allzu genau sind, so geht aus ihnen doch hervor, daß bei verdünnten Lösungen die Verhältnisse ganz anders liegen. Es zeigt sich offenbar, daß die Polarisation abhängig von der Stromdichte ist, denn die beiden Zahlen verhalten sich annähernd umgekehrt wie die Oberfläche der Kupferbleche.

Ich will an dieser Stelle noch betonen, daß es nur auf die Größe des Kupfers, nicht des Zinks ankommt. Zink in Zinkvitriol bildet bekanntlich¹⁾ eine nur schwach polarisierbare Elektrode, denn von absolut unpolarisierbaren Elektroden kann man jedenfalls nicht sprechen. Ich habe deswegen nebenher einige Versuche angestellt. Eine Beobachtungsreihe will ich mitteilen.

1) E. du Bois-Reymond, Ber. d. Berl. Akad. 1859. p. 443; Patry, Arch. de Genève 33. p. 199. 1868; Pogg. Ann. 136. p. 495. 1869; A. Oberbeck, Pogg. Ann. 154. p. 445. 1875.

Zeit	Spannung	Äußerer Widerstand
0 ^h 0 ^m	1,0805	200 SE.
10	8065	

Zink wurde gereinigt

14	1,0810 ₅
24	808
34	808 ₅
50	807

Zink frisch amalgamiert. Während dieser Zeit war das Zink durch ein zweites Zinkkreuz ersetzt.

1 ^h 8 ^m	1,0807
20	806

Ein neues frisch amalgamiertes Zinkkreuz eingesetzt.

1 ^h 24 ^m	1,0811
44	806
56	804 ₅
2 5	801 ₅

Aus diesem und ähnlichem geht deutlich hervor, daß bei der Annahme, daß die Polarisierung nicht plötzlich auftritt und verschwindet, diese am Zink nur wenige Einheiten der vierten Dezimale ausmacht. Am stichhaltigsten ist, meine ich, der Versuch, daß ein Frischamalgamieren des Zinks, wie aus den Zahlen hervorgeht, keinen Einfluß auf die Polarisierung hat.

Zum Schluß will ich noch auf einige Versuchsreihen hinweisen, die ich auch in Beispielen mitteile.

So studierte ich den Einfluß vom Umrühren der CuSO_4 -Lösung auf den Spannungsverlauf. Es zeigt sich hier, daß bei konzentrierten Lösungen schon bei offenen Elementen ein Umrühren ein geringes Steigen der Spannung zur Folge hatte, das im Höchsthalle 0,0004 Volt betrug. Diese Steigerung der Spannung nimmt schnell ab. Bei Stromentnahme bleibt alles das gleiche, nur daß der Spannungsanstieg etwas schneller abläuft. Erschütterungen machen sich entsprechend bemerkbar. Einen wesentlichen Einfluß kann man also beidem nicht zuschreiben.

Bei verdünnten Lösungen, ich benutzte hierfür $\frac{1}{10}$ konzentrierte, liegen die Verhältnisse ähnlich, nur daß bei Stromentnahme ein Fallen der Spannung eintritt.

Einfluß des Umrührens der CaSO_4 -Lösung auf die Spannung.

Konzentrierte Lösungen.

I. Offenes Element.				II. Äußerer Widerst. 100 S.E.			
Zeit			Spannung	Zeit			Spannung
0 ^h	0 ^m	0 ^{sec}	El. angesetzt	0 ^h	0 ^m	El. angesetzt	
7	8		1,07809	7	16	1,05637	
	18		809		26	642	
	22	30	umgerührt		36	645	
	23	10	835		46	648	
	24	0	837		59	655	
	25	0	838			umgerührt	
	30	0	835½	8	0	670	
	34		833		1	660	
	40		829		4	654	
	57		824		16	655	
8	12		820		36	665	
	29		816				
	45		813				

1/10 konzentrierte Lösungen.

I. Offenes Element				II. Äußerer Widerstand 100 S.E.				III. Äußerer Widerstand 100 S.E.			
Zeit			Spannung	Zeit			Spannung	Zeit			Spannung
0 ^h	0 ^m	0 ^{sec}	El. angesetzt	0 ^h	0 ^m	El. angesetzt		0 ^h	0 ^m	El. angesetzt	
7	13		1,09536	7	15	1,02348		7	16	1,02770	
	32		527		33	343			34	758	
	42		523		44	354			44	766	
	45	30	521	8	5	371		8	10	779	
umgerührt				umgerührt				umgerührt			
	46	30	560		6	290			12	683	
	48		578		7	285			13	689	
	50		583		8	291			23	710	
	59		577		23	324			36	714	
5	9		565		35	337			48	726	
	22		552		48	354					
	34		541								
	47		527								

Und nun noch einige Worte über die Theorie dieser Erscheinungen! Am fruchtbarsten dürfte wohl die jetzt fast allgemein angenommene Theorie der Polarisation sein, die von der Annahme ausgeht, daß eine Polarisation eines galvanischen Elementes weiter nichts bedeutet, als eine Verarmung der Lösung an Ionen in der Nähe der Elektroden. Daß diese Theorie sich als fruchtbringend erweist, zeigt eine Arbeit von Jaeger¹⁾, die sich speziell mit der Polarisation von Elementen beschäftigt, deren Lösungen stets konzentriert sind. Abgesehen davon, daß diese Annahme, wie ich bereits an anderer Stelle erwähnte, für uns nicht zutrifft, dürfte die Anwendung der komplizierten Formeln wohl nur für schwache Polarisationen möglich sein.

Vielleicht erläutern folgende Bemerkungen etwas die beobachteten Erscheinungen.

Da wir ganz allgemein bei offenen Elementen, sowohl mit konzentrierten wie mit verdünnten Lösungen ein Ansteigen der Spannung bei Umrühren wahrgenommen haben, so ist man beinahe zu der Annahme gedrängt, daß auch in jedem offenen Element eine gewisse Polarisation vorhanden ist, daß also die Umgebung des Kupfers ein Verarmungsbereich an Ionen ist. Ein Umrühren würde also Teile normaler Ionenkonzentration mit diesen vermischen. Da nun bei konzentrierten Lösungen die Dissoziation keine völlige ist, so würde dieses eine spontane Neubildung von Ionen, d. h. ein Ansteigen der Spannung zur Folge haben. Bei vollständig dissoziierten, d. h. verdünnten Lösungen würde genau ebenso ein Fallen der Spannung zu erklären sein. Nach einiger Zeit wird sich natürlich der alte Zustand wieder herstellen. Ein plötzliches Hervorrufen und Unterdrücken der Polarisation kann vielleicht als gleichbedeutend mit Erschütterungen des Elementes angesehen werden.

Daß bei verdünnten Lösungen die Polarisation in engem Zusammenhang mit der Stromdichte steht, findet eine bemerkenswerte Analogie in den Polarisationerscheinungen in Vakuumröhren. Das Entsprechende für diese ist von G. C.

1) W. Jaeger, *Ann. d. Phys.* 14. p. 426. 1904.

Schmidt¹⁾ nachgewiesen. Weitere Analogien zwischen Elektrolyten, natürlich kann es sich nur um stark verdünnte Lösungen handeln, und Gasen liegen meines Wissens in der Literatur nicht vor.

Vorstehende Arbeit wurde im mathematisch-physikalischen Laboratorium der Universität Königsberg angefertigt. Ich will auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. Volkmann meinen besten Dank für die lebenswürdige Anteilnahme aussprechen.

Berlin, Dezember 1906.

1) G. C. Schmidt, *Ann. d. Phys.* 12. p. 622. 1903; 18. p. 869. 1905.

(Eingegangen 23. Dezember 1906.)