10. *Polarisation und Widerstand einer galvanischen Zelle; Franz Streintz.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. in Wien. Math.-naturw. Klasse
Bd. 104. Abth. IIa, Juli 1895; mitgetheilt vom Verf.)

Für einen geschlossenen Stromkreis, der nebst einer galvanischen Kette noch ein Voltameter enthält, wurde die Beziehung aufgestellt:

$$\pi = a + \rho i.$$

In dieser Gleichung sind zwei Unbekannte π und ρ enthalten, deren getrennte Bestimmung nicht durchführbar ist. Aus diesem Grunde sah sich eine Reihe von Physikern veranlasst, die Messungen der im Voltameter aufgetretenen Polarisation erst vorzunehmen, sobald der ursprüngliche Stromkreis geöffnet war. Durch dieses Verfahren wurde die Elimination von ρ erzielt. Allerdings konnte dagegen eingewendet werden, dass ein richtiges Bild der Voltameterzelle im Zustande der Ladung nicht gewonnen wurde. Allein die im unverändert belassenen Stromkreise nach den Methoden von Ohm und Fuchs angestellten Versuche haben gleichfalls nicht die Lösung des Problems erreicht: im Gegentheil, sie haben zwar ein reiches Zahlenmaterial geliefert, das jedoch nur allzu sichtbar den Stempel der jeweiligen Versuchsanordnung an sich trägt. Es ist daher nicht erstaunlich, wenn das Gebiet der galvanischen Polarisation trotz seiner umfangreichen Literatur zu der sterilsten der Physik gehört.

Im Folgenden soll der Versuch gemacht werden, zu zeigen, dass auch jede beliebige neue Methode zu keiner einwandfreien Bestimmung der Polarisationsgrößen während der Dauer der Electrolyse führen kann. Es ist dazu nothwendig, den Beweis zu erbringen, dass nicht nur die electromotorische Kraft π , sondern auch der „Widerstand“ ρ Functionen der Stromstärke oder präziser ausgedrückt, der an der Electrode herrschenden Stromdichte sind. An Stelle der eingangs aufgestellten Beziehung, in der ρ als constant anzusehen ist, soll

der Ohm'sche Begriff Widerstand seinen Sinn behalten, erhält man eine völlig unbestimmte Function

$$\pi = \varphi(i),$$

zu deren Ermittlung es aber nicht nur an Methoden, sondern an dem *Fundamente physikalischer Vorstellungen* überhaupt gebricht. Daraus folgt, dass auch eine befriedigende Theorie der galvanischen Polarisirung nicht aufgestellt werden kann.

Zunächst werde ich eine Methode beschreiben, der eine gewisse Ueberlegenheit vor jenen von Ohm und Fuchs dadurch zukommt, dass sie eine Bestimmung des jeweiligen Werthes von ρ zu gestatten scheint. Im weiteren Verlauf soll die Methode sorgfältig auf die Grenzen ihrer Anwendbarkeit untersucht werden. Bei dieser Gelegenheit werden einige Erscheinungen besprochen werden, die bei Bestimmung von Leitfähigkeit und Dielectricitätsconstante der Electrolyte nicht ohne Interesse sein dürften. Eine Discussion der geförderten Resultate soll dann den erwähnten Beweis liefern.

Die Methode.

Bezeichnet P die electromotorische Kraft einer Zelle

$$P = \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 \text{aq} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{aq} | M,$$

worin M ein beliebiges der Polarisirung zu unterwerfendes Metall bedeutet, so erhält man, wenn man das Element in einen Stromkreis bringt, der noch eine zweite electromotorische Kraft Δ enthält, an M anodische oder kathodische Polarisirung je nach dem Sinne, in dem das durch die algebraische Summe $(P + \Delta)$ gegebene Potential die Electricität treibt. Stellen p_0 und p_H die Grössen der erzeugten Polarisirung dar, so ergibt sich für den Fall, dass Δ und P gleichgerichtet sind, kathodische Polarisirung. Sind Δ und P entgegengesetzt, dann erhält man gleichfalls kathodische Polarisirung, so lange $P > \Delta$.

Beide Fälle liefern zur Bestimmung von p_H die Beziehungen (Fig. 1):

$$(P \pm \Delta) - p_H = I(w + R)$$

$$P - p_H = Iw + K_H.$$

Fig. 1.

Den Gleichungen liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass die Zinkplatte in ihrer Salzlösung unpolarisierbar ist. In denselben stellen I die Stromstärke, R den Drahtwiderstand, w den Widerstand der Zelle und K die an ihr vorhandene Polspannung dar. Die Stromquelle, die Δ erzeugt, wird als widerstandslos betrachtet.

Fig. 2.

Wenn $P < \Delta$, dann erhöht das Metall anodische Polarisation und man erhält:

$$(\Delta - P) - p_0 = I(w + R)$$

$$P + p_0 = K_0 - Iw.$$

Ist man im Stande, die drei Grössen Stromstärke, Widerstand und Polspannung gleichzeitig zu ermitteln, dann erhält man im Ausdrucke $P \pm p$, die Giltigkeit der Gleichungen vorausgesetzt, ein Maass für die Polarisation.

K ist an einem Quadrantelektrometer zu beobachten, I kann direct gemessen oder aus den Grössen K , Δ und R

gerechnet werden, w endlich lässt sich durch Inductionssstöße, die durch die polarisirte Zelle geleitet werden, ermitteln.¹⁾

Die gesammte Versuchsanordnung ist eine ziemlich complicirte, kann aber mit Hülfe beistehender schematischer Figur (Fig. 2) rasch überblickt werden.

Das Potential Δ wird den Punkten A und C eines Messdrahtes entnommen und zur Polarisirung der Zelle P verwendet; in T werden Inductionssstöße erzeugt und durch die Rolle g eines Differentialgalvanometer D , durch einen Widerstand ρ über P nach C und A geleitet. Die Rolle g' liegt in einem selbständigen Stromkreise, der die Galvanometernadel, sobald sie durch den in g circulirenden stationären Strom beeinflusst worden ist, in die Nulllage zurückführt. Eine Näpfchen-gruppe in S vermittelt die Verbindungen mit dem Electrometer.

Fig. 3.

Der Rheochord AB war durch kurze und starke Drahtstücke mit einem oder zwei Secundärelementen E verbunden; er bestand aus zwei parallelen meterlangen Constantandrähten AD und BD' , die durch einen Kupferbügel DD' miteinander verbunden waren (Fig. 3); ihr Widerstand R' betrug $5,134 \Omega$. Das Stück AD war sorgfältig geaicht worden. Als Laufcontact C fungirte ein die Richtung AD senkrecht schneidender Platindraht, der von einem nicht zu leichten Messinghebel getragen wurde. Bei einer und derselben Stellung von C konnten verschiedene Potentiale Δ der electromotorischen Kraft P superponirt werden, je nachdem A oder B mit dem positiven Pole von E verbunden war und die Abzweigung nach dem Inductor T von A oder von B aus erfolgte. Zur raschen Ermittlung des jeweiligen Potentials

$$\Delta = E \frac{r}{R'}$$

diente eine Tabelle.

1) Zur Bestimmung des Widerstandes eines Secundärelementes wurde die Methode bereits angewendet (F. Streintz, Wied. Ann. **49**, p. 571. 1893).

Der zwischen A und C während des Stromdurchganges vorhandene Widerstand ergibt sich zu

$$Z = r \left(1 - \frac{r}{R'} \right).$$

Diese Gleichung gilt wegen der Symmetrie der Versuchsanordnung sowohl für den stationären Strom I , als auch für den in T erzeugten Inductionsstoss. Die Werthe für Z konnten gleichfalls einer Tabelle entnommen werden.

Durch Fig. 4 wird die Zusammenstellung der Zelle P ersichtlich gemacht. In einem Becherglase befanden sich Zinkcylinder und Thonzelle eines grossen Bunsenelementes. Das Becherglas enthielt Zinkvitriollösung vom specifischen Gewichte 1,170, desgleichen die Thonzelle, in die während der Versuchsdauer mit seinem unteren erweiterten Ende ein Lampencylinder (L) tauchte. Dieser war daselbst mit Pergamentpapier luftdicht verschlossen und enthielt in seinem weiteren Theile gelatinöse Schwefelsäure, die durch Mischung von einem Theil Wasserglas in drei Theilen Schwefelsäure von den gleichen specifischen Gewichten hergestellt worden war. Ueber die gelatinöse Schicht wurde sehr verdünnte Schwefelsäure (specifisches Gewicht 1,020 bis 1,026) gegossen und das zu untersuchende Metall in sie gesenkt. Die Electrode M bestand aus Platin. Ein Streifen Blech von 0,1 mm Stärke wurde an einem starken Kupferdrahte angelöthet, über letzteren ein Glasrohr als Hülse geschoben, dieses an seinem unteren Ende gleichzeitig mit der Seite des Bleches, an der die Löthung vorgenommen worden war, sorgfältig mit Siegelack überzogen. Der Lampencylinder war durch einen Stopfen verschlossen, durch den der Kupferdraht hindurchging. Die Zelle stand vor Erschütterungen geschützt in einer mit Sägespänen gefüllten Kiste. Die Temperatur der Lösungen wich während der Versuchsdauer nur wenig von 15° ab.

Fig. 4.

Der Inductor T bestand aus zwei bifilar gewickelten Spulen einer Galvanometerrolle von ziemlich gleichem Widerstand. Die

inducirende electromotorische Kraft im primären Kreise wurde durch ein oder mehrere Hellesen-Obach-Trockenelemente hervorgerufen.

Das Differentialgalvanometer D enthielt eine Rolle g von stärkerem Draht mit geringerer Windungszahl und eine Rolle g' von schwächerem Draht mit grösserer Windungszahl. Die Widerstände derselben waren ermittelt worden. Zur Zurückführung der Nadel auf die Nulllage wurden je nach Bedürfniss bis zu sieben Trockenelemente (H) mit einem Widerstandsetalon von $110,000 \Omega$ in Stufen von 1Ω aufwärts eingeschaltet. Die Ströme in g und g' konnten durch einen Doppelbügel, der die Verbindung der Näpfchen in N entsprechend herstellte, gleichzeitig geschlossen und geöffnet werden.

Das Verhältniss der Reductionsfactoren g/g' wurde von Zeit zu Zeit bestimmt, desgleichen der Reductionsfactor von g allein. Der Rheostatenwiderstand ρ enthielt 1000Ω in Sätzen bis zu $0,1 \Omega$. Da auch der Widerstand der Zuleitungen gemessen war, so konnten alle auf die Stromstärke I und den Widerstand im äusseren Stromkreise R bezüglichen Elemente als gegeben angesehen werden.

Der innere Widerstand der Zelle w ergab sich aus der Schwächung, den der Inductionsschoss beim Durchgang durch dieselbe erfuhr. Nach jeder Versuchsreihe wurde die Zelle ausgeschaltet, die Stromkreise AEB und bei g' geöffnet, ferner der Laufcontact in C so lange verschoben, bis r dem früheren Werthe von Z gleichkam, und endlich C mit ρ verbunden. Dann wurde aus dem Etalon ρ so lange Widerstand zugesetzt, bis das Galvanometer durch den Stromschoss dieselbe Ablenkung erfuhr, wie bei eingeschalteter Zelle. Dieses Verfahren zog ich einer Berechnung von w aus mehreren Gleichungen mit verschiedenen Werthen von ρ deshalb vor, weil das Galvanometer aperiodische Schwingungen vollzog.

Die Näpfchen S , in bekannter Weise aus Glasröhrchen und Siegelackstangen hergestellt und mit Quecksilber gefüllt, ermöglichten die Messungen der Polspannungen K durch Kupferbügel 1—3, 3—5, 2—4 und 4—6, wie in Fig. 2 angegeben. Die Näpfchen $E-E'$ standen mit den Punkten A und B in Verbindung, die Näpfchen $H-H'$ mit den beiden Polen von H . Durch entsprechende Schaltung war somit auch die Potential-

differenz zwischen A und B und jene in H jederzeit der Prüfung zu unterwerfen. Die Näpfchen 8 und 9 endlich dienten durch ihre Verbindung mit einem Normal-Clarkelemente zur Angabe der gefundenen Potentiale in Volts.

Das Electrometer befand sich in Quadrantschaltung. Die Nadel desselben erhielt von 144 Clark-Elementen Ladung. Die Ablenkung des Spiegels um einen Theilstrich einer in der Entfernung von 3 m vom Instrumente aufgestellten Scala entsprach etwas weniger als 0,01 Volt. Zehntel von Theilstrichen konnten mit ziemlicher Sicherheit geschätzt werden.

Zum Schlusse soll noch hervorgehoben werden, dass sämtliche Drähte nicht nur auf das sorgfältigste voneinander isolirt, sondern auch getrennt nach Art der Telegraphenleitungen geführt waren, wohl ein Grunderforderniss bei einer derartigen Anordnung.

Prüfung der Methode.

1. *Verhalten von Zn in $ZnSO_4$.* Die nächste Voraussetzung zur Anwendbarkeit der Methode besteht darin, dass der Zinkcylinder in seiner umgebenden Salzlösung sich in denjenigen Bereiche von Stromstärken, die zur Polarisirung der Zelle aufgewendet wurden, vollkommen frei von Polarisation zeige; zu ihrer Prüfung wurde dem amalgamirten Zinkcylinder ein zweiter concentrischer aus gleichem Metalle in der Sulfatlösung gegenübergestellt, der an Stelle von M in Verbindung mit A (Fig. 2) trat. Aus den beobachteten Werthen K , I und w konnte die Gesamtpolarisation $p_0 + p_H$ gefunden werden. Es ergab sich:

A_{Volt}	K_{Volt}	$I_{\text{Amp.}}$	w_{Ohm}	$I w_{\text{Volt}}$	$p_H + p_0 \text{ Volt}$
0	0	0	2,60	0	0
0,102	0,019	0,0062	2,61	0,016	+ 0,003
0,307	0,051	0,0187	2,64	0,049	+ 0,002
0,514	0,082	0,0304	2,64	0,080	+ 0,002
0,717	0,111	0,0424	2,61	0,111	0
0,919	0,147	0,0542	2,72	0,147	0
1,353	0,136	0,0508	2,77	0,141	— 0,005
1,556	0,162	0,0586	2,84	0,166	— 0,004
1,968	0,214	0,0767	2,84	0,219	— 0,005

Die sechs ersten Versuche waren mit einem Widerstande von 13,1 bis 14,4 Ω (je nach der Stellung des Contactes in C) im äusseren Stromkreise, die drei letzteren mit einem solchen von 23,8 bis 22,7 Ω ausgeführt worden. Der Widerstand w

ist bei Zunahme von I in langsamem Wachsthum begriffen; dass diese Zunahme durch Concentrationsänderungen in der Lösung, der Wanderung der Ionen entsprechend, verursacht wurde, ist bei der geringen in Anwendung gekommenen Stromdichte nicht wahrscheinlich. Die für K und Iw gefundenen Werthe sind ziemlich gleich gross. Die vorhandenen Differenzen dürften auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sein, die namentlich durch die mit etwas grösseren Schwierigkeiten verbundenen Bestimmungen von w hervorgerufen werden. Immerhin kann man den Satz aussprechen, dass das Verhalten von Zink in Zinksulfatlösung kein Hinderniss in der Anwendung der Methode bildet.

2. *Der polarisirende Effect der Inductionsstösse.* Ein durch die geschlossene Zelle P geleiteter Inductionsstoss wird im allgemeinen eine Aenderung in der Anordnung derselben hervorrufen. Ist der Stromstoss von derselben Richtung wie der

Fig. 5.

stationäre Strom, dann tritt an der Electrode M eine Vermehrung, im entgegengesetzten Falle eine Verminderung der Gasabscheidung ein. Dadurch kann aber auch die Polarisation verändert werden, da an Stelle der Gleichung $\pi = \varphi(i)$ eine solche $\pi + \eta = \varphi(i + \zeta)$ tritt, in der ζ als „polarisirende Stromstärke“, η als Polarisation des Inductionsschosses zu bezeichnen ist. Der Einfluss von ζ wird innerhalb gewisser Grenzen von der Verhältnisszahl ζ/i abhängen. Dies lässt sich an einem bekannten Beispiele erläutern. Durch viele Untersuchungen bei offenem Stromkreise ist festgestellt worden, dass die Polarisation zunächst linear mit der polarisirenden Kraft ansteigt, um nach Erreichung eines Maximums keinen wesentlichen Aenderungen mehr zu unterliegen. In Fig. 5 soll durch die Curve OB' diese Abhängigkeit charakterisirt werden. Für irgend einen Werth von i , bei dem das Maximum bereits entsprechend überschritten ist, werde die Grösse der Polarisation

durch die Ordinate AB dargestellt. Diese ist aber der Beobachtung nicht zugänglich, da der Stromstoss je nach seiner Richtung die Ordinaten $A'B'$ oder $A''B''$ liefert. Je nach der Intensität des Stosses werden sich die Abstände AA' und AA'' ändern. Erzeugt der Stoss dieselbe Ablenkung am Galvanometer, ob er nun anodischer oder kathodischer Natur ist, dann wird $A'B' = A''B''$, und man wird im allgemeinen annehmen, können, dass er den der Stromstärke i zukommenden Zustand der Zelle, ausgedrückt durch AB , wiedergibt. Anders verhält es sich jedoch in jenen Stadien der Polarisation, in denen das Maximum entweder noch nicht erreicht oder nicht genügend überschritten ist. Hier erhält man an Stelle des wahren Werthes A_1B_1 zwei voneinander verschiedene Werthe $A'_1B'_1$ und $A''_1B''_1$. Man kann nun allerdings den Versuch machen, die electromotorische Kraft der Induction immer mehr zu verkleinern, sodass die beiden Ordinaten einander sehr nahe gerückt werden und ihr arithmetisches Mittel dem Werth A_1B_1 nahekommt. Allein bei diesem Versuche stösst man auf eine andere Schwierigkeit, die nicht zu bewältigen ist.

Operirt man nämlich bei stromlosem oder nahezu stromlosem Zustande der Zelle, indem man der electromotorischen Kraft P eine gleiche A entgegensetzt, so zeigt es sich, dass der Stromstoss, je nachdem eine kleinere oder grössere Electrode M in der Zelle befindlich ist, mehr oder weniger verschluckt wird. Je schwächer die Intensität des Stosses, desto auffälliger macht sich die Erscheinung geltend. Berechnet man den Widerstand aus den Galvanometerausschlägen, so kann man an blanken Platinplatten tausende von Ohm für denselben erhalten. Es ist kein Grund erfindlich, warum eine Electrode, an der jede Gasentwicklung ferne gehalten ist, der Stromleitung einen so ausserordentlichen Widerstand entgegensetzen soll, während die gasbedeckte normale Verhältnisse (10 bis 30 Ω Widerstand) aufweist. Die Ursache für diese merkwürdige Erscheinung wird vielmehr darin liegen, dass die durch den Stromstoss abgeschiedenen Ionen an der Electrode einen Condensator herstellen, der die Electricität staut. Nimmt die Intensität des Stosses zu, dann erfährt der Condensator an verschiedenen Stellen Durchbrüche, die eine scheinbare Abnahme des Widerstandes hervorrufen.

Wird anderseits die Oberfläche der Electrode bedeutend vergrößert, das beste Mittel hierfür besteht im Platiniren derselben, dann kommt es nur zu einer unvollkommenen Ausbildung des Condensators und die Durchlässe für die strömende Electricität werden zahlreicher.

Diese schwierigen Verhältnisse sollen nun an einigen speciellen Fällen discutirt werden. Vorerst sei bemerkt, dass der Inductionsstoss keinerlei Einfluss auf die Polspannung ausübte. Das mit den Polen der Zelle P dauernd verbundene Electrometer erfuhr in seiner Ruhelage nicht die geringste Aenderung, wenn der Taster in T niedergedrückt oder losgelassen wurde. Die Polarisirung η ist also schon abgelaufen, bevor die Nadel des Electrometers dem Impulse Folge leisten konnte. Demnach sind es nur die Anomalien bei der Widerstandsbestimmung, die auf die Wirkung von η Schlüsse gestatten.

Die scheinbare Abhängigkeit des Widerstandes der Zelle w von der Richtung des Inductionsstosses ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen.

M bestand aus einer *blanken* Electrode von $2,7 \times 1,4 \text{ cm}^2$; das Potential P der Zelle, dessen Electrode bereits wiederholten kathodischen Polarisirungen ausgesetzt war, betrug, nachdem die Zelle längere Zeit zusammengesetzt war, 1,324 V. Die electromotorische Kraft $\mathcal{A}$ war 1,565 V. und von gleicher Richtung wie P , sodass sich die gesammte polarisirende Kraft auf 2,90 V. belief, die an M kathodische Polarisirung hervorrief. Durch Einschaltung von Widerstand ρ wurde die Stromstärke I auf 0,0244 A. gebracht. Der Widerstand jeder Rolle in T betrug 1,1 Ω . Die Polspannung K_H war zu $-0,218 \text{ V.}$ ermittelt worden. Nun wurden abwechselnd kathodische und anodische Stromstösse durch die Zelle geleitet.

Inducirende electromotorische Kräfte	Scheinbarer Widerstand w für	
	kathodische	anodische
	Stösse	
4,466 V.	24,7 Ω	33,9 Ω
5,950	23,1	35,3
7,429	22,4	45,8
8,926	22,7	49,3
7,439	22,4	51,0
5,950	22,4	47,1
4,466	21,0	39,2

Bildet man aus den zu einander gehörigen Werthen die Mittel, so erhält man:

Induc. electromotorische Kraft	4,466	5,950	7,439	8,936 V.
w_a	36,5	41,5	48,4	49,3 Ω
w_K	22,8	22,7	22,4	22,7

Die durch Fig. 5 illustrierte Anschauung findet ihre Bestätigung. Die „Widerstände“ w_K unterscheiden sich nur wenig voneinander und scheinen somit dem Widerstande der Zelle im Zustande AB gleichzukommen. Anders verhält es sich mit den „Widerständen“ w_a , die mit der Zunahme der Induction wachsen.

Wird an M an Stelle kathodischer Polarisation anodische erzeugt, dann unterscheiden sich die Werthe w_a wenig voneinander und scheinen den wahren Widerstand der Zelle zu repräsentiren, während die Ausdrücke für w_K mit steigender Induction zunehmen.

Um diese Störungen möglichst hintanzuhalten, musste die Intensität des Inductionsstosses verringert werden. Die Galvanometerrollen in T , sowie in g und g' wurden durch neue ersetzt von grösserer Windungszahl, sodass die von einem einzigen Trockenelemente erzeugten Inductionsstösse zur sicheren Bestimmung von w ausreichten. Durch diese Aenderung in der Anordnung wurde auch thatsächlich erzielt, dass sich an blanken Electroden die Ausschläge am Galvanometer unabhängig von der Richtung des Stromstosses fanden, sobald die Stromstärke I einen Werth erreicht hatte, der auf den Eintritt von Gasentwicklung an M schliessen liess. An platinirten Electroden verursachten Stromstösse verschiedener Richtung auch unter dieser Grenze gleiche Ausschläge. Ueber diese Fälle wird im nächsten Abschnitte berichtet werden.

Es erübrigt nun noch zu zeigen, wie sich die Bestimmungen des „Widerstandes“ w im stromlosen Zustande der Zelle gestalten. Zu diesem Behufe wurde dem Potential P ein gleiches, aber entgegengesetztes $A = 1,425$ V. superponirt. Die Polspannung K ergab sich dann gleichfalls zu 1,425 V. Nun wurden in der früher angegebenen Weise Inductionsströme von verschiedener Intensität durch P geleitet. Die Resultate waren an der blanken Electrode die folgenden:

Induc. electromotorische Kraft	2,982	4,466	5,950	7,439	8,936 V.
w	300	230	165	127	102 Ω

Dabei betrug der gesammte Widerstand an Drähten 4,8 Ω .

Erzeugte ein einziges Element von 1,492 V. den Inductionstoss, so fand sich, nachdem die Empfindlichkeit des Galvanometers entsprechend erhöht war, bei einem Widerstande von 120 Ω im äusseren Stromkreise:

$$w = 2500 \Omega.$$

Bemerkenswerth ist, dass in diesem Zustande der Zelle nicht die Spur eines stationären Stromes im Galvanometer nachzuweisen war, obwohl dasselbe so empfindlich war, dass 100 Theilstrichen Ablenkung 20 Microampère entsprachen.

Wird die Differenz zwischen P und Δ allmählich vergrössert, dann sinkt dieser „Widerstand.“ Zunächst halten sich Δ und K die Wage; sobald aber K merklich grösser (bei kathodischer Polarisirung) oder kleiner (bei anodischer Polarisirung) geworden ist wie Δ , tritt eine rasche Zunahme von I ein, und die Werthe von w sinken auf ein Minimum.

Als Beleg hierfür möge folgende Versuchsreihe dienen: Der electromotorischen Kraft $P = 1,485$ V. wurden abnehmende Werthe von Δ opponirt, sodass also wachsende kathodische Polarisirung entstand. Die Inductionstösse, verursacht durch die inducirende electromotorische Kraft von 4,47 V., hatten gleiche Richtung; man erhielt für w :

$\Delta_V = -$	1,485	1,474	1,423	1,371	1,318	1,266	1,217	1,168	1,060	0,75
$w_\Omega =$	216	203	176	158	124	102	96	74	57	31

Ich glaube von einer Mittheilung weiterer Resultate Abstand nehmen zu können. Der Beweis, dass die anomalen Widerstände durch Entstehung einer condensatorischen Schicht an der Electrode erzeugt werden, dürfte zur Genüge erbracht sein. Eine geringe Anzahl von Ionen ist der Ausbildung des Condensators am günstigsten; für w ergeben sich die grössten Werthe. Reichlicher abgeschiedene Ionen, gleichgiltig, ob dieselben durch stationäre oder inducirte Ströme erzeugt werden, verursachen Undichtigkeiten im Condensator und damit eine entsprechende Abnahme von w .

Nicht ohne Werth dürften die gemachten Erfahrungen bei Anwendung der wichtigen, von F. Kohlrausch angegebenen

und weiter entwickelten Methode zur Bestimmung des Widerstandes von Electrolyten mit Hülfe von Wechselströmen sein. Selbstverständlich sollen sich diese Bemerkungen nur auf diejenigen Leiter beziehen, bei denen durch die Electrolyse gasförmige Ionen an den Electroden ausgeschieden werden, also zunächst auf Säuren und Basen. Wenn ein einziger Inductionsstoss während der sehr kurzen Zeit, als er durch das Voltameter geht, im Stande ist, eine Veränderung in dessen Zustande hervorzurufen, die sich nur *während dieser Zeit* zur Geltung bringt, dann kann ein dem ersten Stoss rasch folgender zweiter von entgegengesetzter Richtung die Wirkung des ersten nicht aufheben, weil sie gar nicht mehr vorhanden ist. Er wird vielmehr eine der ersten ähnliche zweite Veränderung erzeugen, die ebenso rasch verschwindet wie die erste. Durch den Stromwechsel wird also die Brauchbarkeit der Methode nicht garantirt. Es scheint vielmehr das bei dieser Methode benutzte hohe Potential der Induction (tausende von Volt) die Ursache zu sein, dass Complicationen, wie sie bei Anwendung von Inductionsströmen entstehen, deren Potential nur wenige Volt betrug, vermieden werden. Ausserdem hat sich ein neues Motiv für die von Kohlrausch gestellte Forderung ergeben, bei derartigen Messungen platinirte Electroden anzuwenden.

Nach Versuchen von F. Kohlrausch¹⁾ mit Wechselströmen, die ein Sinusinductor lieferte, lässt sich die durch Inductionsströme hervorgerufene Polarisation durch die Formel $\eta = C/q \cdot \int i dt$ ausdrücken: q bedeutet in derselben die Oberfläche der Electroden, $\int i dt$ die durch die Zelle geleitete Electricitätsmenge. Nach den mitgetheilten Versuchen lässt es sich nicht entscheiden, ob diese Formel bei Anwendung eines einzelnen Stromstosses Anspruch auf Gültigkeit besitzt. Da aber, wie gezeigt, die Polarisation in so ausserordentlich rascher Weise auftritt und wieder verschwindet, so erscheint es wahrscheinlicher, dass der maximale Werth, den i im Integrale besitzt, die Höhe der Polarisation bestimmt, ähnlich wie bei Inductionsströmen auch nicht das an einem Electrometer gefundene mittlere Potential, sondern sein Maximalwerth für die Länge des Oeffnungsfunkens maassgebend ist. Möglicherweise ist

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 143. 1873 u. Pogg. Ann. Jubelb., p. 290. 1874.

auch die Geschwindigkeit, mit der der Strom verläuft, von Einfluss. So wurde z. B. für drahtförmige Electroden gefunden, dass der scheinbare Widerstand der Zelle ein wesentlich veränderter war, wenn an Stelle eines Schliessungsstromes ein gleichgerichteter Oeffnungsstrom, der dieselbe Menge mit sich führte, durch die Zelle floss.

Die Bestimmung der Dielectricitätsconstanten von Electrolyten, zu denen ja auch das reinste Wasser zu zählen ist, scheint nach dieser Darstellung unüberwindlichen Schwierigkeiten zu begegnen, da sich kein Anhaltspunkt dafür ergibt, die auftretende Polarisirung entweder durch Rechnung zu eliminiren oder aus dem Fehlen gewisser Nebenerscheinungen (Telephongeräusche), die in manchen Fällen die Polarisirung begleiten, auch auf das Fehlen von Polarisirung einen sicheren Schluss zu ziehen.

Resultate.

Die im vorigen Abschnitte erörterten, durch die polarisirende Wirkung der Induction entstandenen Störungen veranlassen mich, nur jene Resultate mitzutheilen, die davon unberührt blieben. Dazu gehören alle Messungen, bei denen die Grösse des Widerstandes sich unabhängig von der Richtung des Stromstosses zeigte; ferner sind nur jene scheinbaren Widerstände der Zelle anzuführen, die innerhalb gewisser Grenzen der Wahrscheinlichkeit liegen.

Der gestellten Forderung genügen die Ergebnisse der Versuchsreihe I, die an einer blanken als Kathode fungirenden Elektrode ($2,7 \times 1,4 \text{ cm}^2$) erhalten wurden. Der äussere Widerstand R betrug $115,2$ — $116,5 \Omega$ je nach der Stellung des Contactes in C , die Empfindlichkeit der Rolle besass den bereits früher angegebenen Werth (100 Theilstriche Galvanometerausschlag entsprachen 20 Mikroampère), der Widerstand jeder Lage der Inductionsrollen in T belief sich auf $46,7 \Omega$. Wurde der primäre Stromkreis, der eine als widerstandslos anzusehende electromotorische Kraft von 1,49 Volt enthielt, geschlossen oder geöffnet, so erfuhr das Galvanometer einen Ausschlag von 100 Strichen, wenn der Gesamtwiderstand in dem Kreise mit g 130Ω ausmachte.

P hatte, nachdem die Zelle längere Zeit aufgestellt war, einen Werth von 1,583 V. angenommen, der in der letzten

halben Stunde vor Stromschluss nur mehr geringfügigen Änderungen — wenige Tausendstel Volt — unterlag.

Versuchsreihe I.

Blanke Electrode ($2,7 \times 1,4 \text{ cm}^2$)		$P = 1,583 \text{ V.}$	$\delta_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}} = 1,027$		Kathodische Polarisation
Δ	K_H	I	w	Iw	$P - p_H$
-1,632	1,632	0	—	0	1,632
1,590	1,590	0	—	—	1,590
1,444	1,444	0,000003	—	—	1,444
1,343	1,343	13	—	—	1,343
1,240	1,246	25	—	—	1,246
1,147	1,140	32	—	—	1,140
1,043	1,039	36	—	—	1,039
1,022	1,028	36	—	—	1,028
0,918	0,925	36	—	—	0,925
0,819	0,825	40	—	—	0,825
0,746	0,757	70	—	—	0,757
0,716	0,741	183	31,5	0,006	0,747
0,695	0,730	276	27,1	0,007	0,737
0,665	0,718	452	25,0	0,011	0,729
0,615*	0,703	798	21,5	0,017	0,720
0,564	0,694	1130	24,2	0,027	0,721
0,513	0,685	1500	24,0	0,036	0,721
0,462	0,677	1850	24,7	0,046	0,723
0,411	0,658	2150	25,1	0,054	0,712
0,358	0,651	2500	25,9	0,065	0,716
0,306	0,642	2860	26,0	0,074	0,716
0,254	0,629	3220	26,1	0,084	0,713
0,202	0,611	3550	27,0	0,096	0,707
0,152	0,602	3870	28,3	0,110	0,712
0,102	0,596	4350	28,6	0,124	0,720
-0,051	0,583	4640	27,9	0,129	0,712
0	0,572	4970	29,0	0,144	0,719
+0,051	0,559	5290	28,8	0,152	0,711
0,102	0,548	5660	28,4	0,161	0,709
0,202	0,531	6270	28,2	0,177	0,708
0,306	0,507	7040	28,3	0,199	0,706
0,411	0,488	7700	28,1	0,216	0,704
0,513	0,473	8400	28,0	0,235	0,708
0,615	0,453	9100	27,1	0,257	0,710
0,716	0,430	9800	29,4	0,288	0,718

Aus der Reihe wird folgendes ersichtlich: Die kathodische Polarisation hält zunächst mit der Grösse der polarisirenden Kraft vollkommen gleichen Schritt; da die Summe der im Stromkreise vorhandenen electromotorischen Kraft somit gleich Null ist, tritt auch nahezu kein Strom auf. Erst bei $\Delta = 0,746$ entsteht eine bemerkenswerthere Differenz $K_H - \Delta = 0,011 \text{ V.}$, die nun bei weiterer Verringerung der oppositionell zu P stehen-

den electromotorischen Kraft rasch ansteigt; in entsprechender Weise vergrößert sich auch der Werth von I .

Bei dem Werthe von Δ , der mit einem Sternchen (*) versehen ist, wurden zuerst Gasbläschen an der Electrode M sichtbar; der diesem Zustande der Zelle entsprechende Werth von w erreicht ein Minimum von 21,5 Ω . War die Zelle längere Zeit geschlossen, so konnte schon bei einem Werthe von $\Delta = 0,700$, somit bei einer polarisirenden Kraft von 0,88 V. das Auftreten mikroskopischer Gasbläschen festgestellt werden.

Ist der Eintritt gut sichtbarer Wasserstoffentwicklung einmal erfolgt, dann entspricht der Abnahme von K_H eine gleiche Zunahme von Iw ; die Polarisation hat somit ein Maximum erreicht, das bei Zunahme der Stromstärke im Verhältnisse 1:12 nur geringen Schwankungen unterworfen ist. Als mittlerer Werth für $P - p_H$ ergibt sich innerhalb dieser Grenzen 0,714 V., woraus sich p_H im Mittel zu 0,87 V. berechnet. Im offenen Stromkreise wurde nach der Stimmgabelmethode 0,89 bis 0,93 V. gefunden¹⁾, eine Uebereinstimmung, die auf diesem Gebiete immer noch als befriedigende zu erklären ist.

Diese Resultate geben somit der Hoffnung Raum, dass die eingangs der Mittheilung ausgesprochene Vermuthung, das Potential sei eine unbestimmbare Function der Stromstärke, nicht zutreffend sei.

Dieses Bild ändert sich, wenn man platinirte Electroden in Verwendung zieht. Es wird dies aus der Versuchsreihe II ersichtlich, die unter denselben Umständen wie I entstanden ist und daher auch damit verglichen werden kann.

Ein Vergleich zwischen den Zahlen der Versuchsreihe I und jenen von II A (kathodische Polarisation) ergibt zunächst, dass die Werthe für die Polspannung unabhängig sind von der Ausdehnung der angewendeten Electrode. Anders verhält sich der Widerstand; er erreicht bei Eintritt von Gasentwicklung, dieselbe beginnt bei $\Delta = -0,683$ und ist mit * bezeichnet, kein Minimum, sondern nimmt mit zunehmender Stromstärke ziemlich stetig ab. Der Abnahme von K_H entspricht somit eine geringere Zunahme von Iw , wesshalb auch die Polarisation p_H kein Maximum erreicht, sondern mit steigendem I

1) F. Streintz, Wied. Ann. 33. p. 473. 1888.

fortwährend zunimmt. Dass sich Electroden je nach ihrer Oberfläche in dieser Hinsicht so wesentlich unterscheiden, ist schon ein höchst merkwürdiges Ergebniss.

Versuchsreihe II.

Platinirte Electrode ($2,7 \times 1,4 \text{ cm}^2$)		$P = 1,590 \text{ V.}$	$\delta_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}} = 1,027$		A) Kathodische Polarisation
A	K_H	I	w	Iw	$P - p_H$
-1,590	1,590	0	[102]	—	1,590
1,545	1,542		[90,3]	—	1,542
1,444	1,444		[68,3]	—	1,444
1,393	1,397		[63,3]	—	1,397
1,240	1,246		[52,0]	—	1,246
1,048	1,046		[32,9]	—	1,046
0,941	0,942		27,6	—	0,942
0,840	0,837		25,0	—	0,837
0,733	0,739		23,5	—	0,739
0,683*	0,708	0,000358	23,5	0,008	0,716
0,681	0,697	1000	22,1	0,022	0,717
0,526	0,674	1330	22,8	0,030	0,704
0,428	0,655	2060	22,1	0,046	0,699
0,314	0,635	2790	22,9	0,064	0,699
0,207	0,616	3540	21,3	0,075	0,691
0,105	0,598	4280	20,4	0,087	0,685
0	0,576	5050	20,3	0,103	0,679
+0,052	0,562	5870	18,7	0,101	0,663
0,207	0,535	6580	18,4	0,121	0,656

						B) Anodische Polarisation
A	K_0	I	w	Iw		$P + p_0$
-1,618	1,623	0	33,3	—		1,623
1,669	1,676		31,8	—		1,676
1,776	1,772		35,1	—		1,772
1,881	1,875		34,7	—		1,875
1,982	1,981		34,5	—		1,981
2,113	2,083		35,0	—		2,083
2,219	2,181	90	35,0	0,003		2,178
2,347	2,259	342	35,0	0,012		2,247
2,435*	2,306	774	35,0	0,027		2,279
2,524	2,352	1290	34,3	0,044		2,308
2,629	2,403	1880	34,3	0,065		2,338
2,734	2,442	2445	33,3	0,081		2,361
2,885	2,475	2880	33,3	0,096		2,379
2,937	2,500	3700	33,6	0,124		2,376
3,144	2,552	4900	33,6	0,165		2,387
3,351	2,572	6260	33,6	0,210		2,362
3,565	2,645	7530	33,5	0,252		2,393
3,740	2,695	8950	34,7	0,311		2,384

Für platinirte Electroden wurden im vorigen Abschnitte keine Angaben über die scheinbare Grösse des Widerstandes

im stromlosen Zustande des Kreises gemacht; es wurde dies nachgeholt und der jeweilige Werth von w in die Tabelle in Klammern eingetragen. Für die anodische Polarisation (II B) ergeben sich für w keine anomalen Werthe; vermuthlich rührt dies von der bereits vorangegangenen kathodischen Beladung der Electrode her.

Das Galvanometer zeigt sich bei Anwendung von platinirten Electroden viel unruhiger als bei blanken. Die geringsten Differenzen zwischen Δ und K_H , bez. K_0 zeigen unmittelbar nach dem Schliessen des Stromes bereits bedeutende kathodische, bez. anodische Ströme, die erst nach Verlauf von längerer Zeit (10—20 Minuten) abfließen, wodurch Beobachtungen mittelst Inductionsstößen ermöglicht werden. Durch die bedeutende Vergrößerung der Electrodenfläche wird eben zur Herstellung eines Gleichgewichtes viel mehr Zeit in Anspruch genommen. Möglicherweise bietet diese Erscheinung die Aussicht, die so gänzlich unbekannte Oberfläche einer platinirten Electrode schätzend zu bestimmen. In der Periode der Gasentwicklung verhält sich das Galvanometer hingegen wieder ruhig. Bei einem Potential $\Delta = -0,683$ fand, wie schon erwähnt, sichtbare Gasentwicklung statt. Der diesem Zustande entsprechende Werth von p_H berechnet sich zu 0,87 V., befindet sich somit in guter Ueereinstimmung mit dem für eine blanke Electrode gefundenen 0,88 V.

Die anodische Polarisation (Versuchsreihe II B) zeigt zunächst auch gleichmässig mit der polarisirenden Kraft an. Die Differenzen zwischen Δ und K_0 sind jedoch lange vor dem erfolgten Eintritte sichtbarer Gasentwicklung, der in der Tabelle mit * bezeichnet ist, schon erheblich. Obwohl die Schwefelsäure in der Zelle vor jeder Versuchsreihe ausgekocht wurde, so ist das Vorhandensein von absorbirter Luft in der Flüssigkeit doch nicht ausgeschlossen. Die electrolytische Convection des O an die Anode wird die Ursache der bemerkenswerthen Differenz $\Delta - K_0$ sein.

Bei einer polarisirenden Kraft $P - 2,435 = 0,845$ V. treten die ersten O-Bläschen auf; die Zelle zeigt eine Polarisation $2,279 - P = 0,689$ V.

Geht man von der Voraussetzung aus, dass in einer Zelle mit zwei polarisirbaren Electroden dieselben keine Störung

aufeinander ausüben, dann würde zur sichtbaren Wasserzer-
setzung an Platinelectroden von grosser Oberfläche eine electro-
motorische Kraft von $2,435 - 0,683 = 1,752$ V. hinreichen,
die eine Gesamtpolarisation $p = p_0 + p_H$ von $1,563$ V. her-
vorgerufen würde.

Nach dem Eintritt der Gasentwicklung nimmt die ano-
dische Polarisation noch weiter zu; doch scheint sie im Gegen-
satze zu der kathodischen einem Maximum zuzustreben.

Nun möge noch die Aufmerksamkeit auf die für den
Widerstand w gefundenen Zahlen gelenkt werden. Dieser
Widerstand schwankt bei O -Polarisation zwischen $33,3$ und
 35Ω , bei H -Polarisation dagegen nimmt er von $23,5$ auf
 $18,4 \Omega$ ab!

Dass in der Versuchsanordnung während der Beobach-
tungen keine Veränderung vor sich ging, bewies ein Zurück-
greifen auf die kathodische Polarisation nach Beendigung der
Versuche in II B. Es ergab sich nämlich:

Δ	K_H	I	w	Iw	$P - p_H$
0	0,574	0,0005070	19,8	0,100	0,674

Einen einleuchtenden Grund für die Widerstandsänderung
zu finden, halte ich für gänzlich ausgeschlossen. Es erübrigt
mithin nur, den Begriff des Ohm'schen Widerstandes für eine
Zelle, die Polarisation annimmt, fallen zu lassen.

Zwei Versuchsreihen, bei denen die polarisierende Kraft
constant gehalten und nur die Stromintensität durch Rheo-
statenwiderstände Veränderungen unterzogen wurde, sollen
noch angeführt werden. Die Electrode M taucht dabei etwas
tiefer in das Gefäss L , sodass die Widerstände w geringer
ausfielen.

Versuchsreihe III.

Platinirte Electrode wie in II		$\Delta = +0,516$ V.		Kathodische Polarisation
K_H	I	w	Iw	$P - p_H$
0,639	0,003320	10,0	0,033	0,672
0,616	4720	8,5(?)	0,034	0,650
0,571	6790	11,3	0,078	0,649
0,555	7640	9,6	0,073	0,628
0,529	9100	6,5	0,060	0,589

Versuchsreihe IV.

Platinirte Electrode wie in II		$\Delta = -3,757 \text{ V.}$		Anodische Polarisation
K_0	I	w	Iw	$P + p_0$
2,422	0,002940	26,5	0,078	2,344
2,443	4000	26,1	0,104	2,339
2,478	4860	26,1	0,127	2,351
2,540	7260	27,1	0,197	2,343
2,569	9190	27,2	0,250	2,319
2,614	9590	26,6	0,255	2,359

Die Veränderung des „Widerstandes“, wenn man von kathodischer zu anodischer Polarisation übergeht, tritt hier noch greller hervor.

Eine auffallende und räthselhafte Erscheinung besteht darin, dass nur die „kathodischen Widerstände“ bedeutende Abhängigkeit von der Stromstärke zeigen, während die „anodischen“ sich kaum damit ändern. Ausser dieser Thatsache wird übrigens noch manche andere in der vorliegenden Mittheilung erwähnte einer Erklärung bedürfen.

So viel steht jedoch fest: *die Bestimmung der galvanischen Polarisation im ursprünglichen Stromkreise ist ein Ding der Unmöglichkeit.*