können. Damit ist aber die Möglichkeit einer Umkehrung ausgeschlossen.

Je grösser die Oberfläche der Electrode beschaffen ist, desto mehr Entladungen wird es bedürfen, bis der Sättigungszustand erreicht ist. In der That hat sich dies aus den Versuchen ergeben.

VIII. Ueber den Widerstand polarisirter Zellen; von Emil Cohn.

Nach Versuchen von F. Kohlrausch¹⁾ üben schnell alternirende Ströme auf eine Flüssigkeitszelle keine polarisirende Wirkung aus, sobald die Electroden eine hinlänglich grosse Oberfläche besitzen. Die Zelle verhält sich diesen Strömen gegenüber wie ein metallischer Leiter.

Kohlrausch selbst und nach ihm andere haben diesen Umstand benutzt, um die specifischen Widerstände einer grossen Zahl von Flüssigkeiten zu bestimmen, die nach den älteren Methoden wegen der auftretenden Polarisation nur auf Umwegen und mit geringer Genauigkeit zu ermitteln waren.

Dieselbe Methode gestattet aber auch, den Widerstand einer durch constante Ströme polarisirten Zelle zu finden, mit anderen Worten: die beiden Constanten der Zelle, Polarisation und Widerstand, zu trennen.

In den Zweigen a , b , c einer Wheatstone'schen Brücke (Fig. 1) befinde sich je ein Widerstand von x S.-E., in d die zu untersuchende Zelle und ein Widerstand von x S.-E., in e und f je eine Rolle des Dynamometers, in f ausserdem ein Sinusinductor. Gleicht man dann den Widerstand x so ab, dass die in f erzeugten Wechselströme keinen Ausschlag des

Fig. 1.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 188. p. 280 1869. u. Jubelbd. p. 290.

Dynamometers hervorbringen, und zeigt sich der erforderliche Widerstand unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit des inducirenden Magneten, so ist $a - x$ der Widerstand der Zelle.

Schaltet man nun noch eine beliebige Zahl constanter Elemente (Daniells ohne Diaphragmen) hinter der Zelle in d ein, so wird die Bifilarrolle des Dynamometers eine bestimmte Ablenkung erfahren. Wenn diese Ablenkung durch die Inductionsströme in f nicht geändert wird, so ist wiederum der Widerstand des Zweiges d demjenigen von a , b oder c gleich, und somit der Widerstand: Daniells + Zelle, gefunden. In derselben Weise ergibt sich nach Ausschaltung der Zelle der Widerstand der Elemente für sich, und durch Subtraction derjenige der polarisirten Zelle, der nun mit dem der unpolarisirten Zelle verglichen werden kann.

Hat man in e ausser der Dynamometerrolle noch ein Galvanometer eingefügt, so ergeben dessen Ausschläge — nachdem der Widerstand in d dem vorstehenden gemäss abgeglichen ist — ein directes Maass der im Zweige d wirkenden electromotorischen Kraft. Misst man also den Ausschlag einmal, wenn sich dort eine bekannte electromotorische Kraft (von n Daniell) befindet, dann, nachdem man die Zersetzungszelle hinzugefügt hat, so erhält man durch Subtraction die Polarisation der Zelle unter dem Einfluss jener electromotorischen Kraft, ausgedrückt in Daniells. — Unter Anwendung von Abzweigungen kann man dabei jeden beliebigen Bruchtheil eines Daniell wirken lassen. — In dieser Weise wurden Polarisation und Widerstand einer Zelle, die schwach angesäuertes Wasser zwischen platinirten¹⁾ Platinblechen von ca. 15 qcm Oberfläche enthielt, unter der Einwirkung von 0 bis 2 Daniell bestimmt.

Dabei liess sich keine Aenderung des Widerstandes erkennen.

Diesen Messungen haften zwei Uebelstände an; erstens geht in sie der nicht ganz constante Widerstand der Daniells ein; ferner war es denkbar, dass Widerstandsänderungen

1) Die blanken Bleche zeigten bei den erreichbaren Geschwindigkeiten noch Spuren von Polarisation durch die Wechselströme.

an beiden Electroden in entgegengesetztem Sinne stattfanden und sich wenigstens theilweise compensirten. Beide Mängel liessen sich durch folgende Versuchsanordnung abstellen.

Zur Seite der beiden Electroden α und β befand sich (Fig. 2) ein drittes Platinblech γ , das mit dem einen Pol einer Kette K verbunden war, während von deren anderem Pol Leitungen von grossem Widerstand nach α und β führten. — Gleicht man die Widerstände in $\alpha\delta$ und $\beta\delta$ so ab, dass der in K erzeugte Strom nicht in die Theile der Leitung gelangt, welche die Dynamometerrollen enthalten, so fliessen auch umgekehrt die hier erzeugten Wechselströme nicht durch $\gamma\delta$ ¹⁾; die Intensität in allen Zweigen ausserhalb der

Fig. 2.

Punkte α und β ist also unabhängig vom Widerstand und von der electromotorischen Kraft in $\gamma\delta$ — falls nicht durch das Schliessen der Kette K gleichzeitig der Widerstand eines anderen Zweiges (nämlich der Zelle $\alpha\beta$) beeinflusst wird. Hierbei ist freilich vorausgesetzt, dass zwischen den Platten α und β keine oder doch eine unveränderliche electrische Differenz bestehe. Diese Gleichheit der beiden Electroden wird nun erfahrungsmässig auch bei gleichartiger Behandlung derselben nie vollkommen erreicht; man muss also, damit die Kette K keinen Ausschlag des Dynamometers hervorbringe, den Widerstand eines Zweiges (z. B. $\alpha\delta$) fortwährend um geringe Beträge ändern, wobei zugleich ein variabler Bruchtheil der Inductionsströme durch $\gamma\delta$ fliesst und ihre Intensität von dem Widerstand dieses Zweiges abhängig wird. Sind aber die Widerstände $\alpha\delta$ und $\beta\delta$ gross gegen den der Zelle, so wird der Einfluss dieser Aenderungen praktisch unmerklich. Der Widerstand der Zelle betrug ca. 8,5 S.-E., $\alpha\delta$ und $\beta\delta$ je 100. Nimmt man an,

1) Helmholtz, Pogg. Ann. 89. p. 353. 1853.

dass dem Strom in der Zelle nur der Weg $\alpha\gamma\beta$ geboten sei, und dass die Widerstände $\alpha\gamma$ und $\beta\gamma$ je 5 betragen. führt man dann in $\alpha\delta$ statt 100 den Widerstand 93 ein (die grösste Abweichung, die bei den Versuchen nöthig wurde). und variirt man $\gamma\delta$ von 0 bis ∞ , so zeigt die Rechnung, dass die so hervorgebrachten Aenderungen des Gesamtwiderstandes y zwischen den Punkten α und β nur 0,02 S.-E. betragen. Diese Grösse lag unter der Grenze der Beobachtungsfehler, und die Versuche gaben thatsächlich bei allen diesen Veränderungen identische Werthe. nämlich:

für			
$\alpha\delta$	$\beta\delta$	$\gamma\delta$	y
93	100	0	8,07
93	100	∞	8,07
100	100	0	8,05
100	100	∞	8,08

Führte man dagegen in K eine Batterie von 5 Bunsenschen Elementen ein, die an den Platinplatten eine lebhafte Gasentwicklung hervorbrachte, so liess sich eine Aenderung des Widerstandes erkennen, die nach dem Vorstehenden ausschliesslich in der Polarisation der Electroden ihren Grund haben kann.¹⁾

Wasserstoffpolarisation vergrösserte, Sauerstoffpolarisation verringerte den Widerstand der Zelle.

Es ergaben sich die folgenden, im Verlauf von drei Tagen angestellten Versuchsreihen: (S. p. 669.)

Die Versuche wurden so schnell, wie thunlich, nacheinander angestellt. Doch liegt bei den mit * bezeichneten Stellen jedesmal ein Zwischenraum von mehreren Stunden. Dass die Ausgangswerthe für die unpolarisirte Zelle so genau miteinander übereinstimmen, ist bei der starken Abhängigkeit des Widerstandes des angesäuerten Wassers von der Temperatur natürlich nur ein Zufall. Wurde nach wiederholtem Wechsel der Polarisation die letztere aufgehoben, so

1) Diese Resultate wurden mit dem Kugeldynamometer von Siemens und Halske, s. Electrotechn. Zeitschr. 2. p. 14 erhalten, nachdem die Beobachtungen mit einem unempfindlicheren Biflardynamometer älterer Construction lediglich zu negativen Ergebnissen geführt hatten.

zeigte der Widerstand in der nächstfolgenden Zeit die unregelmässigsten Schwankungen; es liegt nahe, dieselben auf das abwechselnde Wiedererscheinen der beiden Gase an den Platinflächen zurückzuführen.¹⁾

<i>y</i>		<i>y</i>		<i>y</i>	
Zelle unpolarisirt	8,34	unpolarisirt	8,33	unpolarisirt	8,31
O-Polarisation	7,98	O-Polarisation	*7,75	O-Polarisation	7,90
„	7,87	„	7,65	H-Polarisation	*8,41
		H-Polarisation	8,73	O-Polarisation	7,54
		„	8,43	H-Polarisation	8,46
		„	8,28	„	8,70
		„	*8,74		
		„	8,74		
		O-Polarisation	7,92		
		„	7,83		
		H-Polarisation	8,69		

Dass der Widerstand der Zelle sich durch H-Polarisation vergrößert, durch O-Polarisation vermindert, erklärt sich dadurch, dass im ersteren Fall eine Schicht reinen Wassers, im zweiten eine solche von stärkerem Säuregehalt an beide Electroden tritt. Die Widerstandsänderungen sind unter den obigen Verhältnissen so gering, dass man in den meisten Fällen berechtigt sein wird, sie zu vernachlässigen, und bei der Bestimmung electromotorischer Kräfte aus Intensitätsmessungen den unter irgend welchen Bedingungen (am bequemsten an der unpolarisirten Zelle) ermittelten Widerstand als eine Constante auch für die polarisirte Zelle zu betrachten.

Die nach dem zuerst angegebenen Schema leicht ausführbare und thatsächlich begonnene Untersuchung der Grösse der Polarisation unter variirenden Bedingungen wurde nach wenigen Versuchen verlassen, um die verwickelteren Erscheinungen an Electroden von kleiner Oberfläche zu studiren. Da ich nicht hoffen darf, hiermit in naher Zeit zu einem Abschluss zu kommen, erlaube ich mir, einstweilen die oben beschriebenen Beobachtungen, die vielleicht ein selbstständiges Interesse bieten, mitzutheilen.

Physik. Institut der Univ. Berlin, im März 1881.

¹⁾ Helmholtz, Pogg. Ann. 150. p. 483. 1875.