

## 7. Ueber die Polarisation an festen Niederschlägen zwischen Electrolyten; von P. Springmann.

(Inaugural-Dissertation, Greifswald 1892, für die Annalen bearbeitet von dem Verfasser.)

---

1. Wenn man durch zwei verschiedenartige Flüssigkeiten, die voneinander durch poröse Scheidewände wie Pergamentpapier oder Thon getrennt sind, einen electrischen Strom schickt, so tritt eine Abnahme der Stromstärke ein, und es entsteht eine electromotorische Gegenkraft. Letztere nimmt besonders dann höhere Werthe an, wenn die beiden Flüssigkeiten miteinander einen Niederschlag geben, welcher sich in den Poren der Scheidewand festsetzen und so eine Niederschlagsmembran bilden kann. Die in neuerer Zeit über diese Erscheinung veröffentlichten Arbeiten von Ostwald<sup>1)</sup>, Tammann<sup>2)</sup>, Oberbeck<sup>3)</sup> veranlassten mich, den Vorgang an einer Anzahl von Niederschlagsmembranen zu untersuchen, indem es mir ebenso interessant wie wichtig zu sein schien, den *Einfluss der Stromstärke, der Concentration unter Berücksichtigung des Einflusses der Stromstärke, den Einfluss der Temperatur und der Wandbeschaffenheit ins Auge zu fassen*.

2. Der Erörterung der eigentlichen Versuche möchte ich eine Beschreibung meiner Versuchsanordnung voranschicken.

Ich benutzte Glasröhren, die unten durch Pergamentpapier oder Gyps verschlossen waren, wie auch Thonzellen. Ein Becherglas, welches mit der einen Flüssigkeit gefüllt ist, umschliesst auch die beiden die andere Flüssigkeit enthaltenden Glasröhren, welche gewöhnlich die Electroden enthielten, die aus Zink oder Kupfer, in einigen Versuchen aus Silber bestanden. Durch einen Zweigstrom des primären Stromes wurde die Stärke des letzteren bestimmt. Die in dem secundären Stromkreis entstehende electromotorische Kraft wurde

---

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**. p. 71. 1890.

2) G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**. p. 237. 1890.

3) A. Oberbeck, Wied. Ann. **42**. p. 194—204. 1891

durch einen Zweigstrom von 3 Daniell compensirt. Neben dieser Kette war ein Widerstand von 3000 Siemens-Einheiten eingeschaltet. In dem Widerstandskasten, welcher die Zweigleitung bildete, wurde der Widerstand so regulirt, dass am Spiegelgalvanometer noch ein kleiner Ausschlag von ein bis zwei Scalentheilen im Sinne der zu messenden Polarisationskraft entstand. Die electromotorische Kraft der Polarisation, welche durch schnelles Umlegen einer Wippe gemessen wurde, konnte mit Hülfe eines Clarkelementes in Volt umgerechnet werden, indem die Polarisationszelle durch das Clarkelement ersetzt und durch die 3 Daniell compensirt wurden. Dies geschah bei Beginn und Schluss einer kleinen Zahl von Versuchen, sodass der während der Versuche stattfindenden Veränderung des Compensationsstromes Rechnung getragen werden konnte. Das benutzte, im hiesigen physikalischen Institut verfertigte Clarkelement wurde von Zeit zu Zeit mit einem Normalelement der Physikalisch-technischen Reichsanstalt verglichen und als constant befunden.

In den Tabellen bedeutet  $t$  die Zeit in Minuten von der Schliessung des polarisirenden Stromes an gerechnet,  $i$  die Stärke des primären Stromes in Milliampère,  $p$  die beobachteten Werthe der electromotorischen Kraft der Polarisation in Volt. Die verwendeten Flüssigkeiten sind, wenn es zur Unterscheidung erforderlich war, durch ihre Anfangsbuchstaben bezeichnet, die nebenstehende Zahl bedeutet das specifische Gewicht der Flüssigkeit.

3. G. Wiedemann<sup>1)</sup> hat aus älteren Versuchen eine Anzahl von Flüssigkeiten zusammengestellt, welche miteinander feste Niederschläge geben, die durch den electricen Strom verändert werden. Welche von derartigen Combinationen Polarisation geben, ist noch nicht vollständig untersucht worden. Nach M. Traube<sup>2)</sup> gibt es ausser der Ferrocyanakupfer- und Ferrocyanzinkmembran noch zahlreiche Niederschläge, welche Membranform annehmen. Bei meinen Versuchen habe ich Combinationen benutzt, deren Niederschläge theils undurch-

---

1) G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. 2. p. 597.

2) B. Reichert und E. du Bois-Reymond, Archiv für Anatomie und Physiologie. p. 124. 1867.

lässig, theils durchlässig sind, um daraus vielleicht ersehen zu können, ob und in welchem Umfange dadurch der Einfluss der Stromdichte und Concentration verändert wird.

Combinationen von Ferro- und Ferricyankalium mit allen löslichen Kupfer- und Zinksalzen geben Polarisation, desgleichen die löslichen Bleisalze zwischen den Sulfaten von Kupfer und Zink. Auch Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbaryum mit Zinksulfat geben eine allerdings etwas schwächere Polarisation, während die Polarisation der Carbonate und Hydroxyde der Alkalien mit Kupfer- oder Zinksalzen gering ist. Grössere Werthe nimmt die Polarisation bei der Combination von Silbernitrat mit Kupfer- oder Zinkchlorid an und behält den gleichen Werth, wenn umgekehrt Kupfer- oder Zinkchlorid oder Kochsalz zwischen Silbernitratlösung genommen wird. Etwas schwächere Polarisation geben Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium mit Silbernitrat. Zu Beginn meiner Untersuchungen habe ich einige von Oberbeck<sup>1)</sup> angestellte Versuche, namentlich diejenigen, mit dem Ferro- und Ferricyankalium, wiederholt und dieselben Resultate gefunden.

4. Zu der Beschreibung der eigentlichen Versuche übergehend, möge zunächst der Einfluss der Stromstärke oder Stromdichte erörtert werden. Bei den Versuchen mit Bleinitrat und Kupfersulfat ist, wie die nachstehende Tabelle zeigt, das Steigen der Stromstärke bei höheren Werthen der Polarisation auffallend.

Es wird genügen, in der Tabelle nur die 1., 5., 10. Minute anzugeben.

Tabelle 1.  
Bleinitrat (1,316) — Kupfersulfat (1,206).

$t$	0	1	5	10	0	1	5	10
$p$	—	0,109	0,210	0,261	—	1,738	1,964	2,020
$i$	12,5	8,1	2,5	1,6	21,4	33,1	33,8	34,1

Gewöhnlich sinkt die Stromstärke anfangs ziemlich bedeutend; der unter  $t = 0$  gegebene Werth ist nur ein kleiner Theil von der anfänglichen Stromstärke, konnte jedoch nicht früher be-

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 42. p. 194. 1891.

stimmt werden, da die Magnethadel erst nach einigen Secunden eine einigermaassen beobachtbare Gleichgewichtslage einnahm. In der zweiten Reihe obiger Tabelle steigt die Stromstärke sofort von dem Beginn des Versuches an. Während des Versuches ist deutlich sichtbar, wie sich die Kathodenmembran mit Bleisulfat und Blei überzieht. Auch fand Gasentwicklung statt und ist dabei zu beachten, worauf ich noch später zurückkommen werde, dass eben mit dem sichtbaren Beginn derselben die besonders hohen Werthe der Polarisation eintraten. Die erste Reihe zeigt, dass die Stromstärke einen unteren Grenzwert hat, unter welchem die Polarisation schwach oder so gut wie nicht vorhanden ist. Die von Oberbeck angegebene Begründung der hohen Werthe sowohl der Polarisation als der Stromstärke wurde bei genauer Beobachtung als höchst wahrscheinlich befunden, der ersteren durch eine mit Wasserstoff bedeckte Bleischicht, der letzteren durch das Eindringen des metallischen Bleies. Es war deutlich zu beobachten, wie das metallische Blei die ganze Papiermembran durchsetzte und schliesslich sogar in directe Berührung mit dem Kupfersulfat in der Röhre trat, wodurch die Stromstärke einen Werth annahm, der in dem betreffenden Versuche nicht mehr beobachtet werden konnte. Die von Zeit zu Zeit von der Membran sich ablösenden und zu Boden fallenden Metalltheilchen verursachten ein mehr oder minder heftiges Schwanken der Magnethadel, indem durch das Ablösen für einen Augenblick die Strombahn verschlechtert wurde.

Das Bleiacetat verhält sich ähnlich wie das Bleinitrat gegen Kupfersulfat. Die Polarisation erreicht in gleicher Zeit nicht ganz dieselben Werthe, wie bei dem Bleinitrat. Auch hier zeigt sich die Erscheinung, dass die Polarisation nicht unterhalb einer gewissen Stromstärke eintritt. Ist diese Stromstärke vorhanden, so tritt gerade beim Bleiacetat die Polarisation plötzlich ein, um dann langsam ihrem Maximum von ungefähr 2 Volt zuzustreben.

Die Ersetzung des Kupfersulfats durch Zinksulfat lieferte dieselben Resultate.

Um bei den Sulfaten des Calciums, Strontiums und Bariums merkliche Werthe der Polarisation zu erhalten, mussten erheblich grössere Stromstärken vorhanden sein. Da diese

drei Salze sich nicht wesentlich hinsichtlich der Höhe der Polarisationswerthe unterscheiden, so mag nur eine Tabelle vom Strontium angeführt werden.

Tabelle 2.  
Chlorstrontium (1,094) — Zinksulfat (1,095).

$t$	0	1	5	10	0	1	5	10
$p$	—	0,076	0,286	0,304	—	0,006	0,022	0,024
$i$	45,1	20,2	10,6	6,8	2,2	1,9	1,2	1,0

Die Stromstärke nimmt ab. Die Polarisation tritt bei geringer Stromstärke nicht ein.

Durch die Combinationen von Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat oder Kalilauge zwischen Zinkvitriollösungen einen Einfluss der Stromstärke erkennen zu wollen, gelang nicht. In diesen Versuchen blieben die Werthe der Polarisation sehr gering. Selbst sehr hohe Werthe der Stromstärke führten keine grösseren Werthe herbei, sodass die Annahme, dass hier der mehrmals erwähnte Grenzwertb der Stromstärke sehr hoch liegen könnte, sich nicht bestätigte.

Bemerkenswerther sind die Versuche von Silbernitrat zwischen Zinkchloridlösungen.

Tabelle 3.  
Silbernitrat (1,060) — Zinkchlorid (1,061).

$t$	0	1	5	10
$p$	—	0,228	0,266	0,266
$i$	39,7	30,9	22,4	17,3

Zunächst mag bemerkt werden, dass die Polarisation von Silbernitrat mit Zinkchlorid — wie schon Oberbeck bemerkte — sich von den übrigen Versuchen dadurch unterscheidet, dass ihre Richtung diejenige des Hauptstromes ist. Dann zeichnen sich alle Versuche dadurch aus, dass eine bestimmte Höhe der Polarisation sehr bald erreicht wird und nicht überschritten werden kann, gleichviel, welche Stromstärke benutzt wird. Diese Erscheinungen bleiben genau dieselben, wenn Zinkchlorid oder Kochsalz zwischen Silbernitratlösung genommen wird. Dabei wurde zunächst festgestellt, dass die

Silberelektroden in Silbernitrat so schwach polarisirt werden, dass diese Polarisation unberücksichtigt gelassen werden kann.

Die Combinationen von Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium zwischen Silbernitratlösungen zeigen gleichfalls den Einfluss der Stromstärke.

Tabelle 4.  
Chlorkalium (1,036) — Silbernitrat (1,036).

$t$	0	1	5	10	0	1	5	10
$p$	—	0,017	0,021	0,025	—	0,025	0,032	0,077
$i$	9,5	9,8	9,9	10,1	31,4	32,9	37,5	48,2

Bromkalium (1,036) — Silbernitrat (1,036).

$p$	—	0,003	0,036	0,093	—	0,009	0,288	0,411
$i$	7,9	8,2	8,2	8,3	18,9	17,7	18,0	18,0

Jodkalium (0,036) — Silbernitrat (1,036).

$p$	—	0,005	0,047	0,094	—	0,045	0,291	0,462
$i$	6,4	6,7	6,7	6,7	18,3	17,4	17,7	18,3

Die Reihen lassen zunächst wieder erkennen, dass unterhalb einer bestimmten Stromstärke die Polarisation unbedeutend ist. Letztere nimmt beim Chlorkalium auch bei grösseren Stromstärken nicht hohe Werthe an, etwas höhere beim Bromkalium und noch höhere beim Jodkalium, doch jedenfalls unter  $\frac{1}{2}$  Volt. Grössere Werthe als  $\frac{1}{2}$  Volt vermochten selbst bedeutendere Stromstärken nicht hervorzubringen. Die Stromstärke nimmt bei diesen Versuchen stets zu.

Fassen wir zusammen, welchen Einfluss die Stromstärke bez. Stromdichte auf den Verlauf der Polarisation hat, so lässt sich Folgendes sagen: Unterhalb einer bestimmten, von der Natur der Electrolyse abhängigen Grenze der Stromdichte tritt geringe oder gar keine Polarisation ein. Diese Grenze liegt um so niedriger, je grössere Werthe der Polarisation die betreffende Combination im weiteren Verlauf zu liefern vermag. Bei niedriger Stromstärke kann in Combinationen, in denen ein Steigen der Stromstärke stattfindet, diese Grenze nach einiger Zeit erreicht werden. Die höheren Werthe der Polarisation treten sofort mit Erreichung dieser Grenze ein, bei den Niederschlägen von Bleisulfat sogar plötzlich. Ueber eine obere Grenze kann die Polarisation nicht steigen, gleichviel, wie sehr

die Stromstärke sich erhöht. Diese obere Grenze ist nur abhängig von den benutzten Niederschlägen.

Am Schlusse der Betrachtung des Einflusses der Stromdichte werde noch eine bemerkenswerthe Erscheinung erwähnt. Dieselbe trat in allen vorhergehenden Versuchen ein. Deshalb wird ein Beispiel genügen:

Tabelle 5.  
Chlorbarium (1,093) — Zinksulfat (1,298).

<i>t</i>	0	1	5	9	10	20	21
<i>p</i>	—	0,188	0,451	0,516	0,284	0,033	0,476
<i>i</i>	11,1	11,1	12,6	12,6	—	—	—

In dieser Reihe wurde der die Polarisation erzeugende Strom nach der 9. Minute unterbrochen, worauf natürlich die Polarisation bis zu einem äusserst geringen Werthe abnahm. In der 20. Minute wurde der Strom wieder durchgeschickt, und die Polarisation nahm sofort nahezu den Werth an, den sie vorher als Maximum erreicht hatte. Im weiteren Verlauf verhielt sich dann die Polarisation genau so wie vorher. Diese Unterbrechung konnte zu jeder beliebigen Zeit vorgenommen werden; bei erneutem Schliessen war das Resultat stets dasselbe, auch unabhängig davon, welche Stromstärke in dem Versuche vorhanden war.

5. *Der Einfluss der Concentration* lässt sich ebenso deutlich erkennen, wie derjenige der Stromstärke. Es mögen nur einige Reihen angeführt werden.

Tabelle 6.  
Bleinitrat — Kupfernitrat.  
*B*: 1,316    *K*: 1,206

<i>t</i>	0	1	2	3	4	5	10
<i>p</i>	—	1,738	1,908	1,944	1,954	1,964	2,020
<i>i</i>	21,4	33,1	33,8	34,3	34,0	33,8	34,1
<i>B</i> : 1,060 <i>K</i> : 1,059							
<i>p</i>	—	0,109	0,160	0,709	1,348	1,655	1,983
<i>i</i>	28,4	10,8	9,4	10,4	15,7	19,6	43,1

In der ersten Reihe, welche die grössere Concentration aufweist, beginnt, da auch die mehrmals erwähnte untere

Grenze der Stromstärke überschritten ist, die Polarisation sofort. Dagegen tritt in der zweiten Reihe, der schwächeren Concentration, die Polarisation erst in der 3. Minute ein. Das Bleiacetat an der Stelle des Nitrats gab dieselben Resultate. Ebenso wurde in allen übrigen Combinationen, die bei der Beschreibung des Einflusses der Stromstärke angeführt sind, beobachtet, dass die höhere Concentration der Entwicklung der Polarisation förderlich ist. Jedoch ist dieser Einfluss nicht derart, dass die Polarisation etwa bis zum gesättigten Zustand der Salzlösung fortwährend zunimmt. Eine mittlere Concentration gibt den höchsten Werth, den die betreffende Combination überhaupt geben kann. Dieser Werth steigt nicht mehr bei wachsender Concentration, nimmt aber bei schwächerer Concentration bis zum salzfreien Zustand der Flüssigkeit ab.

6. Bei der Entwicklung der Polarisation ist *die Temperatur* ein wichtiger Factor. In den über das Verhalten der Polarisation bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuchen wurde folgende Anordnung benutzt: Das Blutlaugensalz enthaltende Becherglas stand in einem Wasserbad, unter dem die Flamme vor Beginn des Versuches zur Verhütung von Erschütterungen entfernt wurde. Das Kupfersulfat wurde ebenfalls vorher erwärmt, desgleichen die Glasröhren mit den Papiermembranen. In der Tabelle ist unter *T* die Temperatur nach Celsiusgraden angegeben. Die bei jeder Temperatur angegebenen Versuche mit geringer Stromstärke zeigen, dass für höhere Temperatur die zum Eintritt der Polarisation erforderliche Grenze der Stromstärke höher ist, als bei niedrigerer Temperatur. Die Versuche mit grösserer Stromstärke zeigen, dass, trotzdem die Stromstärken mit höherer Temperatur bedeutend grösser sind, dennoch die Werthe der Polarisation höher liegen, je niedriger die Temperatur ist. Jeder einzelne Versuch verläuft, wie die graphische Darstellung auch zeigen würde, durchaus regelmässig; die Curven liegen aber um so höher, je niedriger die Temperatur.

Diese Erscheinung wurde in mehreren anderen Versuchen bestätigt gefunden. Als ein zweites noch vervollständigendes Beispiel möge der Versuch mit Bleinitrat und Zinksulfat angeführt werden, welcher auch bei einer Temperatur von 1—2° C. angestellt wurde. Die niedrige Temperatur wurde



dadurch erzeugt, dass das Becherglas ringsum von Eis umgeben und vor dem Versuche auch der Zinkvitriol auf diese Weise auf eine gleiche Temperatur gebracht wurde.

Tabelle 7.

Kaliumferrocyanid (1,100) — Kupfersulfat (1,100).

<i>t</i>	0	1	5	10	0	1	5	10
<i>p</i>	—	0,201	0,333	0,418	—	0,733	0,928	0,979
<i>i</i>	1,8	1,5	1,5	1,5	20,1	9,4	7,0	6,1
<i>T</i>	15° C.	—	15°	15°	15,2°	—	15,2°	15,2°
<i>p</i>	—	0,019	0,035	0,063	—	0,890	0,897	0,909
<i>i</i>	2,1	1,8	1,8	1,8	46,6	20,7	16,1	14,6
<i>T</i>	51°	—	50,5°	50°	52,5°	—	51,8	50°
<i>p</i>	—	0,091	0,102	0,228	—	0,712	0,769	0,851
<i>i</i>	7,6	7,6	7,6	7,6	82,8	52,3	43,2	33,7
<i>T</i>	88°	—	85°	80°	87°	—	85°	82°

Tabelle 8.

Bleinitrat (1,308) — Zinksulfat (1,307).

<i>t</i>	0	1	5	10	0	1	5	10
<i>p</i>	—	1,718	2,100	2,171	—	1,817	2,201	2,244
<i>i</i>	7,0	5,5	5,8	5,8	32,0	42,6	76,4	81,3
<i>T</i>	1,3°	—	1,3°	1,3°	2°	—	2°	2°
<i>p</i>	—	1,593	1,921	2,052	—	1,968	2,116	2,169
<i>i</i>	7,0	6,1	6,1	6,1	45,7	152,2	—	—
<i>T</i>	19°	—	19°	19°	19°	19°	—	19°
<i>p</i>	—	0,106	0,270	0,390	—	20,312	1,700	1,888
<i>i</i>	7,0	6,7	5,5	5,0	56,3	9,2	140,0	161,1
<i>T</i>	55°	—	53°	51°	51°	—	49°	48°
<i>p</i>	—	0,028	0,039	0,056	—	0,106	0,162	0,321
<i>i</i>	2,4	2,4	2,4	2,4	70,0	24,3	11,0	8,7
<i>T</i>	96,5°	—	96°	94°	95°	—	94°	93,5°

Diese Reihe zeigt das Verhalten der Polarisation bei vier verschiedenen Temperaturen. In der höchsten Temperatur konnte weder bei geringer noch bei hoher Stromstärke eine wesentliche Polarisation hervorgebracht werden. Bei ungefähr 50° C. war die für gewöhnliche Temperatur erforderliche Grenze der Stromstärke nicht hinreichend; erst eine besonders grosse Stromstärke brachte die hohen Werthe der Polarisation hervor, welche bei einer Temperatur von 19° schon bei geringer

Stromstärke entstand. Bei 2° brachte eine geringere Stromstärke schon die höchsten Werthe hervor, und eine grössere Stromstärke erzeugte eine Polarisation, welche bei etwa 19° nicht zu Stande kam trotz bedeutend höherer Werthe der Stromstärke. Demnach kann geschlossen werden, dass niedrigere Temperatur die Entstehung der Polarisation begünstigt.

7. Die bisherigen Resultate wurden bestätigt, wenn die Glasröhren durch Thonzellen ersetzt wurden. Wenn diejenige Glasröhre, in welcher die Grenzschicht durch die Electrolyse nicht verstärkt wird, wie z. B. die Anodenmembran bei den Bleisalzen, durch eine Thonzelle ersetzt wurde, so machte sich überhaupt kein Unterschied bemerkbar. Die Thonzelle ist, da der Versuch mit Bleinitrat und Zinksulfat, beide Lösungen vom specifischen Gewicht 1,125 angestellt wurde, als Träger der in der Kathode entstehenden Niederschlagsschicht benutzt worden. Anfänglich schien sich die Polarisation nicht entwickeln zu wollen, trotzdem die Stromstärke ungefähr 150 Millampère betrug. Erst nach 15 Minuten trat die Polarisation ein und stieg bis zu 1,773 Volt in der 40. Minute, wobei die Stromstärke ungefähr auf das Doppelte des anfänglichen Werthes gestiegen war. Ganz entsprechend den früheren Versuchen wurde beobachtet, dass sich die Polarisation gleichzeitig mit der Entstehung von Gasblasen entwickelte. Auch Metallabscheidung trat ein, und hierbei ist besonders zu bemerken, dass sich der metallische Bleiniederschlag an der äusseren Fläche der Thonzelle in schiefer Richtung von unten nach oben hinzog, und zwar nur an derjenigen Seite, welche der Anodenmembran nahe war: die der Glasröhre nächste Stelle war am dichtesten mit dem Bleiniederschlag bedeckt.

Die Annahme, dass vielleicht durch Verwendung stärkerer Ströme höhere Werthe der Polarisation erhalten werden könnten, bestätigte sich nicht.

Nachdem ich obige Resultate bei derselben Versuchsanordnung erhalten hatte, schien es mir interessant zu untersuchen, ob die Resultate sich bestätigen, wenn die Versuchsanordnung verändert wurde.

Eine Thonzelle stand in einem mit Zinksulfatlösung gefüllten Becherglase. Ein grösserer Zinkcylinder diente als Anode. Die Thonzelle war mit Bleinitratlösung gefüllt und

enthielt im Innern noch eine kleinere Thonzelle, in welchem sich Zinkvitriol und die zweite Zinkelectrode (Kathode) befanden. Durch das System wurde ein Strom von 20 Groveelementen geschickt. Die Stromstärke wurde nicht, wie bisher, mit Hülfe eines Zweigstromes, sondern direct durch ein in den Hauptstrom geschaltetes Ampèremeter von Carpentier bestimmt, weshalb in dieser Tabelle unter  $i$  Ampère zu verstehen sind.

Tabelle 9.

Bleinitrat (1,125) -- Zinkvitriol (1,125).

$t$	0	1	5	10	20	30	40	50	60	120
$p$	—	0,081	0,378	0,636	0,743	0,876	0,978	1,032	1,090	1,125
$i$	2,7	2,5	1,5	1,1	0,65	0,5	0,4	0,36	0,32	0,25

Die Tabelle zeigt, dass die Polarisation sich durchaus regelmässig entwickelt, aber äusserst langsam. Nach 120 Min. war noch nicht der Werth erreicht, der bei entsprechender Stromstärke unter Anwendung von Papiermembranen nach etwa 10 Minuten erhalten worden wäre.

Als die äussere grosse Zinkelectrode Kathode war, war das Resultat ungefähr das gleiche.

Bemerkenswerth ist an dem angeführten Versuche noch, dass die Polarisation nach Unterbrechung des Hauptstromes einen Werth von 0,301 zeigte. Als nach 30 Minuten der Strom wieder geschlossen wurde, nahm die Polarisation sofort einen hohen Werth, nämlich 1,008 an, eine Erscheinung, die sich auch früher in den Versuchen mit Glasröhren gezeigt hat. Diese Beobachtung veranlasste dazu, die als Kathode benutzte Thonzelle zwischen Bleinitrat mit Bleielectroden auf Polarisation hin zu untersuchen, ergab aber nur geringe Resultate zwischen 0,005 und 0,01 Volt.

Wie bereits nachgewiesen wurde, dass statt des Pergamentpapiers Thonzellen als Träger der Niederschlagsmembran verwandt werden können, so haben die Versuche gezeigt, dass dies auch für Gyps zutrifft.

Tabelle 10.

Bleiacetat (1,200) — Zinksulfat (1,200).

$t$	0	1	5	10	20	40	60
$p$	—	1,760	2,138	2,140	2,144	2,148	2,158
$i$	22,5	22,2	22,2	22,2	21,9	21,9	21,3

  

$t$	61	90	91	180	181	300
$p$	1,844	1,766	1,634	1,527	1,365	0,913

Die Glasröhren hatten einen Durchmesser von 2,3 cm, die Gypsschicht war ungefähr 0,2 cm dick und wurde 18 Stunden nach ihrer Anfertigung benutzt. Die Tabelle zeigt, dass die Stromstärke sich ebenso verhält, wie bei den früheren Versuchen mit essigsaurem Blei beobachtet worden war, sie nimmt langsam ab. Die Polarisation beginnt sofort mit dem hohen Werth; die dabei beobachtete Gasentwicklung entspricht ebenfalls dem früher Gesagten. Ungefähr nach 5 Minuten ist die Polarisation bereits ihrem Grenzwerthe nahe; nach einer Stunde hat dieselbe unbedeutend zugenommen. Die Polarisation ist jetzt im Vergleich zu den bei der Benutzung von Papiermembranen beobachteten Werthen grösser. Als nach einer Stunde der erzeugende Strom unterbrochen wurde, behielt die Polarisation nach einer Minute noch einen ziemlich hohen Werth, der auch nach einer weiteren halben Stunde wenig geringer wurde. Als dann die Polarisation absichtlich nicht vollständig compensirt wurde, sondern nur der in der 91. Minute angegebene Werth, sodass also ein schwacher Strom durch das System ging, hielt sich die electromotorische Kraft der Polarisation sehr gut, da nach weiteren  $1\frac{1}{2}$  Stunden nur eine geringe Abnahme eintrat. In der 180. Minute steht der vollständig compensirte wirkliche Werth. Dieser wurde wieder absichtlich verringert durch geringere Compensation, sodass wieder ein schwacher Strom durch das System ging. Nach 5 Stunden war noch ein ziemlich hoher Werth vorhanden, sodass man schliessen kann, dass die electromotorische Gegenkraft der Polarisation sich in der Gypsschicht gut hält.

Entsprechendes wurde bei dem Bleinitrat beobachtet. Aus diesen Versuchen möge ein Beispiel angeführt werden.

Tabelle 11.

Bleinitrat (1,200) — Zinksulfat (1,200).

<i>t</i>	0	1	10	20	30	40	50	60
<i>p</i>	—	2,077	2,152	2,161	2,165	2,166	2,166	2,166
<i>i</i>	80,1	94,3	101,3	106,3	108,1	108,5	108,8	109,4

Die Stromstärke nimmt, wie in früheren Versuchen, zu. Die Polarisation beginnt sofort mit einem hohen Werth, der nach Verlauf von einer Stunde nur geringe Zunahme erfährt und auch nicht viel höher liegt, als bei den Versuchen mit den Papiermembranen, trotzdem die Stromstärke wesentlich grösser ist. Die beiden vorstehenden Versuche sind mit Gypsschichten angestellt worden, welche erst einige Zeit nach ihrer Anfertigung benutzt wurden; die Polarisation tritt sofort nach Stromschluss ein. Entsprechende Versuche ergaben, dass die Polarisation sich langsamer entwickelt, wenn die Gipsschicht kurz nach der Anfertigung benutzt wird, was aus folgendem Beispiel erschen werden mag. Die verwendeten Glasröhren waren dieselben, die Gypsschichten von gleicher Beschaffenheit.

Tabelle 12.

Bleinitrat (1,200) — Zinksulfat (1,200).

<i>t</i>	0	1	10	20	25	30	40	50	60
<i>p</i>	—	0,012	0,035	0,041	1,061	2,006	2,143	2,160	2,160
<i>i</i>	24,7	27,1	29,9	30,5	31,7	38,5	55,8	62,9	67,4

<i>t</i>	61	70	90
<i>p</i>	1,825	1,743	1,671

Erst nach 25 Minuten entwickelte sich die Polarisation und nahm dann einen regelmässigen Verlauf. Als nach einer Stunde der Strom unterbrochen wurde, blieb noch eine kurze Zeit schwache Gasentwicklung bemerkbar, und die Polarisation nahm nur langsam ab und hatte noch in der 90. Minute einen hohen Werth. Als nach einer Viertelstunde die eben benutzten Röhren zwischen Bleielectroden in Bleinitrat gestellt wurden, zeigte sich noch eine ziemlich starke electromotorische Gegenkraft, wie folgende Tabelle angiebt.

Tabelle 13.

$t$	0	1	5	10	15	20
$p$	1.633	1.653	1.637	1.613	1.560	1.538

Der anfängliche Werth nahm selbst in 20 Minuten wenig ab. Einen Tag später wurden dieselben Röhren nochmals zwischen Bleielectroden untersucht, ergaben jetzt aber ein unbedeutendes Resultat.

In allen Versuchen mit Gyps als Träger der Niederschlagsmembran zeigte sich die gemeinsame Erscheinung, dass mit dem Beginn der Gasentwicklung auch die Polarisation eintrat, und zwar wurde beobachtet, dass das Gas sich durch die Gypsschicht hindurch gleichsam Bahn brach, um mit dem Eintritt in das Zinksulfat die Polarisation hervorzurufen. Unten an der Gypsschicht, d. h. im Bleinitrat, schied sich metallisches Blei ab, welches nach einer Zeit mit Gypstheilchen zusammen niederfiel; auch entstanden hier zahlreiche Gasblasen, welche schliesslich platzten, worauf das Gas längs der äusseren Wand emporstieg. Durch diese Vorgänge änderte sich nichts in dem Verlaufe der Polarisation.

Geringe Verschiedenheiten in der Anordnung der Röhren ergaben keine abweichenden Resultate. So wurden z. B. die beiden Röhren nicht nebeneinander gestellt, sondern eine kleine Röhre hing in der grösseren. Dass die Polarisation sich an der Kathode entwickelte, war bei der letzten Versuchsanordnung noch daraus zu ersehen, dass, wenn die innere Glasröhre nicht durch Gyps, sondern durch Pergamentpapier verschlossen wurde, der Verlauf der Polarisation unter sonst gleichen Umständen derselbe blieb.

Je höher die Gypsschicht war, um so später trat die Polarisation ein, da nach dem vorher Gesagten längere Zeit vergehen muss, ehe die Gasentwicklung ihren Weg durch die Gypsschicht gefunden hat.

Tabelle 14.

Bleinitrat (1,200) — Zinksulfat (1,200).

$t$	0	1	20	40	60	90	100	110	120	130
$p_i$	— 27,7	0,068 29,2	0,082 29,2	0,105 29,2	0,128 29,2	0,254 29,2	0,454 29,2	0,693 29,2	1,077 29,2	1,489 29,2

$t$	140	150	160	170	180
$p$	1,915	2,194	2,340	2,409	2,143
$i$	30,8	32,7	34,4	37,6	41,0

Ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang schien die Polarisation sich nicht entwickeln zu können wegen zu geringer Stromstärke. Die früheren Beobachtungen veranlassten ein längeres Warten, da die 2,3 cm weite Röhre durch eine Gypsschicht in einer Höhe von etwa 3 cm verschlossen war. Als schliesslich das Gas in das Zinksulfat eintrat, begann auch sofort die Polarisation. Obige Reihe gibt nach  $3\frac{1}{2}$  Stunden den höchsten Werth der Polarisation an, welcher in Versuchen mit Bleinitrat überhaupt erreicht werden konnte. Versuche, bei welchen 4 bis 6 Stunden beobachtet wurden, ergaben als Endwerthe keine höheren Werthe, selbst bei grösserer Stromstärke. Die grössere Stromstärke beschleunigte nur, wie zu erwarten war, die Entwicklung der Polarisation. So wurden Versuche mit Gypsschichten von 5 bis 6 cm Höhe angestellt, wofür ein Beispiel angeführt werden möge:

Tabelle 15.  
Bleinitrat (1,200) — Zinksulfat (1,200).

$t$	0	1	5	10	15	20	30
$p$	—	0,096	0,432	2,107	2,185	2,200	2,215
$i$	0,32	0,36	0,44	0,53	0,60	0,70	0,88

Die Stromstärke ist nicht wie bisher, durch 8 Grove erzeugt, sondern durch 36 Accumulatoren und  $i$  wird nicht in Milliampère, sondern in Ampère angegeben und gemessen durch ein direct in den Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter. Deshalb mag zunächst erwähnt werden, dass die Polarisation keine höheren Werthe annahm, trotzdem die Stromstärke bedeutend grösser war. Dieser grossen Stromstärke ist es zuzuschreiben, dass die Polarisation bereits nach 5 Minuten eintrat. Dieselben Versuche mit geringerer Stromstärke blieben erfolglos.

8. Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass ein electrischer Strom beim Durchgang durch dünne Niederschlagschichten eine electromotorische Gegenkraft erzeugt und bisweilen eine Abnahme, bisweilen eine Zunahme der Strom-

stärke erfährt. Bei der Abnahme der Stromstärke kann die electromotorische Gegenkraft der Polarisation nur von geringem Einfluss sein, da dieselbe selbst im günstigsten Falle nur 2 Volt beträgt, also immerhin unbedeutend gegen die electromotorische Kraft des erzeugenden Stromes ist. Die Abnahme der Stromstärke kann deshalb ihren Grund nur in dem Widerstande der Niederschlagsschicht haben.

Es entsteht deshalb die Frage, ob diese Niederschlagsschicht ein Isolator oder ein Leiter erster oder zweiter Klasse ist. Zunächst kann behauptet werden, dass, wenn eine Zunahme der Stromstärke eintritt, nur ein Leiter erster Klasse die Ursache sein kann. Dies ist z. B. der Fall bei den Versuchen mit den Bleisalzen. Das sich ausscheidende Bleisulfat würde den Strom schwächen, wenn dieses nicht den Weg über die metallischen Ausscheidungen nehmen würde, welche sich in den Poren der Papiermembran befinden und, wie festgestellt und in Obigem mitgetheilt worden, eine vollständige Berührung beider Flüssigkeiten herstellen. Die Niederschlagsschichten selbst müssen einen bedeutenden Widerstand haben, denn der Strom geht von der einen zur anderen Electrode durch schlecht leitende Flüssigkeiten und hat einen Weg zu durchlaufen, von welchem die Dicke der Niederschlagsschicht vielleicht  $\frac{1}{1000}$  oder noch weniger beträgt. Wenn also die Stromstärke durch diese dünne Schicht auf den zweiten oder dritten Theil herabgedrückt werden kann, so muss der specifische Widerstand derselben jedenfalls sehr gross sein.

---

Am Schlusse meiner Arbeit kann ich nicht umhin, dem Hrn. Prof. Dr. Oberbeck für die bei der Anfertigung derselben in der lebenswürdigsten Weise ertheilten Rathschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---