

**6. Ueber Ausbreitungswiderstand und
Polarisation an Electroden von kleiner Oberfläche;
von K. R. Koch und A. Wüllner.**

Durch die Bemerkungen von Hrn. Richarz¹⁾ zu unserer Abhandlung: „Ueber die galvanische Polarisation an kleinen Electroden“²⁾, sind wir veranlasst worden, die Frage näher zu untersuchen, wie stark bei kleinen Electroden sich der Ausbreitungswiderstand an den von uns beobachteten hohen Polarisationen betheiligt.

Wir hatten in unserer Arbeit constatirt, dass jene hohen Polarisationen (p), die wir electromotorisch an kleinen Electroden beobachtet hatten, aufgefasst werden können als zusammengesetzt 1. aus der constanten electromotorischen Gegenkraft der Polarisation (π) und 2. dem Producte eines Widerstandes (u) mit der Stromintensität (i) oder in einer Formel ausgedrückt, es ist $p = \pi + iu$.

Diesen Widerstand (u) interpretirt Hr. Richarz als blossen Ausbreitungswiderstand; wir haben uns seinerzeit jeder Hypothese über die Natur dieses Widerstandes enthalten und nur gelegentlich bemerkt, dass möglicherweise eine schlecht leitende Schicht, die sich um die Electrode bildet, an diesem Widerstande betheiligt sein könnte (l. c. p. 478), weil beim „Stromumschlag“ derselbe enorm wächst; damit dass wir ihn „Uebergangswiderstand“ genannt haben, sollte über seine Natur nichts ausgesagt werden, speciell war selbstverständlich nicht dabei an die historisch Bedeutung dieses Begriffes gedacht; die Bezeichnung erschien uns aber für einen Widerstand, dessen charakteristische Eigenschaft die ist, in unmittelbarer Umgebung der Electrode seinen Sitz zu haben, recht passend zu sein. Dass bei den geringen Dimensionen unserer Electroden ein Ausbreitungswiderstand ebenfalls einen gewissen Beitrag für das Zustandekommen der hohen Polarisation liefert, ist

1) Richarz, Wied. Ann. **47**. p. 567. 1892.

2) Koch u. Wüllner, Wied. Ann. **45**. p. 475 ff. 1892.

klar, dass derselbe jedoch eine solche Grösse besitzt, dass die ganze Erscheinung auf denselben zurückzuführen ist, muss bestritten werden; dies geht schon daraus hervor, dass derselbe bei höheren Stromstärken in der Nähe des Stromumschlages sehr stark zunimmt. Bei der Unmöglichkeit, den Ausbreitungswiderstand durch directe Messung zu bestimmen, ist man auf die Berechnung desselben angewiesen. Diese lässt sich, wie wir schon betont haben, für cylindrische Electroden nicht einwurfsfrei ausführen.¹⁾ Es lässt sich darum in dieser Weise bei cylindrischen Electroden wohl überhaupt nicht entscheiden,



ob die Ansicht von Hrn. Richarz oder die unsrige die richtigere ist. Wir haben deshalb bei der erneuten Untersuchung kreisförmige Electroden angewandt. Diese Electroden waren folgendermaassen hergestellt. Platindrähte wurden in gewöhnlicher Weise in ein Glasrohr eingeschmolzen, dann kurz am Glase abgeschnitten und nun soviel vom Glasfluss und Platindraht abgeschliffen bis das Ende des Platindrahtes als kreisrunder Cylinderabschnitt in der abgeschliffenen Fläche erschien. Die beistehende Figur gibt eine Vorstellung von derselben; das Glasrohr wurde behufs Zuleitung des Stromes (wie früher) mit Quecksilber gefüllt. Für eine so gestaltete Electrode lässt sich der Ausbreitungswiderstand nach bekannter Formel berechnen.

Im allgemeinen verfahren wir bei diesen Beobachtungen so wie bei unserer früheren Untersuchung und sei hiermit in Bezug auf Methode und Anordnung auf die betreffenden Paragraphen unserer Arbeit (l. c. p. 480 ff.) verwiesen. Es bedeutet wieder wie früher p_a die Polarisation an der Anode, p_k die an der Kathode, $p = p_a + p_k$ die Gesamtpolarisation (alles in Volt), i die Stromstärke in Ampère, $2iw_a$ das doppelte Product aus Stromstärke in den Ausbreitungswiderstand.

1) Führt man unter vereinfachenden Voraussetzungen diese Berechnung aus, so kommt man bei gewissen beobachteten Grössen p in der Relation $\pi = p - 2iw_a$ auf negative Werthe von π .

I.

Schwefelsäurelösung 1 Proc. H_2SO_4 in 100 Lösung. Grösse der Electrode: Radius des Kreises = 0,235 mm, $k = 0,0_5499$, für $\vartheta = 19^\circ$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)	$p - 2 i w_a$
3,6	5,7	9,3	0,00907	4,0	5,3
5,0	6,7	11,7	0,01275	5,6	6,1
8,0	10,8	18,8	0,02120	9,2	9,6
11,2	15,2	26,4	0,02950	12,9	13,5
15,6	21,6	37,2	0,03780	16,5	20,7

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,55 mm.

$k = 0,0_5486$, für $\vartheta = 19^\circ$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)	$p - 2 i w_a$
6,40	7,04	13,44	0,04225	8,1	5,3
12,67	13,89	26,56	0,08280	15,9	10,7
20,80	23,10	43,90	0,13800	26,5	17,4
36,10	39,50	75,60	0,19500	37,4	38,2
47,00	52,10	99,10	0,24100	46,2	52,9

Grösse der Electrode: Radius des Kreises = 0,7 mm,

$k = 0,0_5486$, für $\vartheta = 19^\circ$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)	$p - 2 i w_a$
1,46	1,37	2,83	0,00542	0,8	2,0
1,84	2,28	4,12	0,01110	1,67	2,45
2,40	3,4	5,8	0,02115	3,2	2,60
3,5	6,0	9,5	0,04230	6,4	3,1
5,0	7,6	12,6	0,06365	9,6	3,0
6,5	9,1	15,6	0,08445	12,8	2,8
10,8	14,8	25,6	0,1383	20,8	4,8
14,55	20,94	35,5	0,1935	29,2	6,3
19,8	29,3	49,1	0,2490	37,5	11,6
26,55	41,45	68,0	0,3090	46,6	21,4

II.

Schwefelsäurelösung 10 Proc. H_2SO_4 in Lösung. Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,235 mm, $k = 0,0_4390$, für $\vartheta = 19^\circ$.

p_a (in Volt)	p_a (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)	$p - 2 i w_a$
2,86	1,99	4,85	0,0211	1,18	3,67
3,81	3,01	6,82	0,0422	2,36	4,46
4,71	3,94	8,65	0,06335	3,54	5,11
6,32	5,41	11,73	0,0851	4,76	7,00
9,80	7,74	17,54	0,121	6,78	10,76

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,55 mm.

 $k = 0,04390$, für $\vartheta = 19^\circ$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)	$p - 2 i w_a$
2,17	2,16	4,33	0,04223	1,00	3,33
2,63	2,48	5,11	0,0633	1,51	3,60
2,78	2,68	5,46	0,0752	1,79	3,67
4,30	3,90	8,20	0,1380	3,29	4,91
5,62	5,46	11,08	0,2060	4,89	6,19
9,09	8,32	17,41	0,351	8,35	9,06
11,37	11,33	22,70	0,484	11,45	11,25

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,7 mm.

 $k = 0,04390$, für $\vartheta = 19^\circ$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)	$p - 2 i w_a$
2,21	1,72	3,93	0,0423	0,79	3,14
2,29	1,93	4,22	0,0507	0,95	3,27
2,93	2,26	5,19	0,0839	1,58	3,60
3,65	3,03	6,68	0,1364	2,56	4,12
5,84	5,21	11,05	0,2760	5,19	5,86
7,35	6,94	14,29	0,389	7,30	7,00
9,29	9,50	18,79	0,522	9,80	9,00
10,57	11,05	21,62	0,601	11,29	10,33
11,95	13,07	25,02	0,677	12,72	12,30

III.

Schwefelsäurelösung 20 Proc. H_2SO_4 in 100 Lösung. Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,235 mm. $k = 0,04637$, für $\vartheta = 19,5^\circ$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)	$p - 2 i w_a$
3,17	1,70	4,87	0,0256	0,88	4,00
3,79	2,27	6,06	0,0425	1,45	4,61
4,36	2,76	7,12	0,0592	2,03	5,09
5,27	3,76	9,03	0,0831	2,85	6,18
6,39	4,66	11,05	0,1107	3,79	7,26
9,59	6,42	16,01	0,1613	5,52	10,49

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,55 mm.

 $k = 0,04637$, für $\vartheta = 19,5^\circ$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)	$p - 2 i w_a$
3,43	1,79	5,22	0,0878	1,28	3,94
5,09	3,60	8,69	0,1955	2,86	5,83
6,10	4,71	10,81	0,2778	4,05	6,76
7,85	7,32	15,17	0,4145	6,06	9,11
9,82	9,20	19,02	0,5474	8,01	11,01

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,7 mm.

$$k = 0,04637, \text{ für } \vartheta = 19,5^\circ.$$

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)	$p - 2 i w_a$
3,14	1,46	4,60	0,0845	0,97	3,63
3,97	2,63	6,60	0,1671	1,92	4,68
4,77	3,59	8,36	0,255	2,93	5,43
5,89	5,16	11,05	0,394	4,52	6,53
7,23	6,73	13,96	0,528	6,06	7,90
8,65	8,73	17,38	0,669	7,69	9,69

IV.

Schwefelsäurelösung 30 Proc. H_2SO_4 in 100 Lösung.

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,235 mm.

$$k = 0,04781, \text{ für } \vartheta = 19^\circ.$$

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)	$p - 2 i w_a$
3,34	1,22	4,56	0,0213	0,62	3,94
3,60	1,72	5,32	0,0335	0,97	4,45
4,06	2,04	6,10	0,05065	1,47	4,63
4,54	2,65	7,19	0,0760	2,21	4,98
5,40	3,45	8,85	0,0968	2,84	6,01
5,96	4,28	10,24	0,1243	3,68	6,56
7,46	5,12	12,58	0,1533	4,56	8,02

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,55 mm.

$$k = 0,04781, \text{ für } \vartheta = 19^\circ.$$

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)	$p - 2 i w_a$
3,22	1,60	4,82	0,08116	0,97	3,85
4,20	2,47	6,67	0,1676	2,00	4,67
4,79	3,50	8,29	0,2480	2,96	5,33
5,55	4,53	10,08	0,3311	3,95	6,13
6,38	5,50	11,88	0,4173	4,97	6,91
7,22	6,59	13,81	0,4998	5,96	7,85
8,17	7,97	16,14	0,5816	6,93	9,21

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,7 mm.

 $k = 0,04781$, für $\theta = 19^\circ$.

p_a (in Volt)	p_a (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)	$p - 2 i w_a$
3,05	1,19	4,24	0,0742	0,69	3,55
3,55	2,04	5,59	0,1367	1,27	4,32
4,12	2,38	6,50	0,207	1,93	4,57
4,48	3,28	7,76	0,275	2,58	5,18
4,90	3,86	8,76	0,3443	3,23	5,53
5,55	5,01	10,56	0,416	3,96	6,60
6,07	5,71	11,78	0,481	4,66	7,12
6,51	5,92	12,43	0,5495	5,37	7,06
7,10	6,69	13,79	0,6210	6,17	7,62
7,72	8,35	16,07	0,721	7,27	8,80
8,52	9,52	18,04	0,814	8,34	9,70

V.

Salpetersäurelösung 6,2 Proc. HNO_3 in 100 Lösung.Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,235 mm. $k = 0,04183$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)
3,50	3,78	7,28	0,0171	1,27
5,20	5,77	10,97	0,0339	2,52
7,05	7,92	14,97	0,0511	3,81
8,51	9,42	17,93	0,0627	4,68
11,31	12,42	23,73	0,0726	5,42

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,55 mm. $k = 0,04183$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)
15,52	14,57	30,09	0,325	16,60
19,86	17,91	37,87	0,392	20,00

VI.

Phosphorsäurelösung.

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,235 mm. $k = 0,04152$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)
3,63	2,67	6,30	0,012875	1,85
5,31	4,89	10,40	0,0253	3,63
7,38	6,37	13,75	0,0379	5,43
9,16	6,95	16,11	0,0506	7,25
10,80	8,47	19,27	0,0627	8,98
12,34	8,55	20,89	0,0764	10,95
14,61	10,94	25,55	0,09665	13,85
20,87	12,17	33,04	0,0980	14,05

Phosphorsäurelösung.

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,7 mm. $k = 0,04185$.

p_a (in Volt)	p_a (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2 i w_a$ (in Volt)
4,11	2,76	6,87	0,0599	2,38
6,50	6,19	12,69	0,11185	4,44
11,76	9,68	21,44	0,221	8,77
15,97	13,22	29,19	0,336	13,34
21,34	16,98	38,32	0,444	17,62

Zu diesen Beobachtungsdaten ist folgendes zu bemerken. Den in den Tabellen angegebenen Werthen von $2 i w_a$ liegen Werthe von w_a zu Grunde, die für die Temperaturen berechnet sind, welche die Flüssigkeit des Electrodengefässes zeigte. In der unmittelbaren Nähe der Electrode ist jedoch die Temperatur wesentlich höher — Schlierenbeobachtungen zeigen dieses — folglich werden die angegebenen Werthe von $2 i w_a$ eher zu gross als zu klein sein; wenn nun die Differenz mit p also der Werth $p - 2 i w_a$ trotzdem wesentlich grösser bleibt, als der Werth von π , so geht daraus offenbar hervor, dass der Ausbreitungswiderstand zur Erklärung der von uns beobachteten hohen Polarisationen nicht ausreicht. Die Werthe von $p - 2 i w_a$ variiren nun aber zwischen ca. 2 Volt und 53 Volt; diejenigen Werthe die unter 3,8 Volt bez. unter 2,9 Volt nach früheren Annahmen (dem Werth der electromotorischen Gegenkraft der Polarisation) liegen, beweisen, da sie einen Widerspruch enthalten, dass die Annahme über die Grösse der Leitungsfähigkeit, die zur Berechnung von w_a gedient hat, unzutreffend war, d. h. dass w_a kleiner als angenommen, sein muss. Die Werthe von $p - 2 i w_a$, die grösser sind als $\pi = 3,8$ dagegen beweisen, dass ausser dem Ausbreitungswiderstand noch ein anderer Widerstand auftritt, über dessen Natur sich bisher nichts genaueres feststellen liess; möglich schiene es vielleicht, dass Gasbläschen an gewissen Stellen der Electrode hängen bleiben und dadurch die Electrodenfläche verkleinerten, die Constanz der Werthe von p und ihr regelmässiges Anwachsen spricht jedoch entschieden dagegen.

Vergleicht man die Werthe von p für kreisförmige Electroden mit den entsprechenden bei derselben Stromstärke an

cylindrischen erhaltenen (die Oberfläche sei beidemale dieselbe), so findet man die Werthe für die kreisförmigen grösser. Es scheint also die Grösse der Polarisation ausser von der Grösse auch von der Form der Electrode abhängig zu sein. Als Beispiel möge hier ein Versuch mit 10 Proc. H_2SO_4 seine Stelle finden.

VII.

A. Oberfläche der Electrode 1,56 mm².

<i>i</i> (Ampère)	<i>p</i> Volt	
	kreisförmig	cylindrisch
0,050	4,61	4,21
0,100	6,21	5,16
0,200	9,22	6,25
0,2996	12,65	7,26
0,410	15,76	8,41
0,503	18,88	9,32
0,615 ¹⁾	23,98	10,47

B. Oberfläche der Electrode 0,95 mm².

<i>i</i> (Ampère)	<i>p</i> Volt	
	kreisförmig	cylindrisch
0,050	4,97	4,78
0,1007	7,11	5,69
0,200	10,87	7,08
0,2993	15,32	8,65
0,4250	21,52	10,98
0,440	$p_h = 10,86^2)$	
0,480	$p_o = 12,03^3)$	11,84

C. Oberfläche der Electrode 0,17 mm².

<i>i</i> (Ampère)	<i>p</i> Volt	
	kreisförmig	cylindrisch
0,0246	5,53	5,45
0,0501	8,36	6,29
0,1003	13,74	8,61
0,1208 ⁴⁾	16,33	9,45

Wie die Beobachtungen in Salpetersäurelösungen (Tab. V) Phosphorsäurelösungen (Tab. VI) ergeben, findet hier die Er-

- 1) Grenzstrom für die kreisförmigen Electroden.
- 2) Grenzstrom für die Wasserstoffpolarisation.
- 3) Grenzstrom für die Sauerstoffpolarisation.
- 4) Grenzstrom für die kreisförmigen Electroden.

scheinung in derselben Weise statt, d. h. mit steigender Stromstärke stark wachsende Polarisirung! Dies scheint uns darauf hinzuweisen, dass der auftretende Uebergangswiderstand nicht durch einen jedem Electrolyten speciell eigenthümlichen Körper hervorgerufen wird, sondern dass die Ursache mehr in allgemein bei der Polarisirung auftretenden Umständen zu suchen sein wird. Es liegt demgemäss nahe, hierbei an eine Gas- oder Dampfschicht als Ursache des Widerstandes zu denken, doch scheint weder die eine noch die andere Annahme mit dem Verlauf des Wachstums der Polarisirung, das doch immer *allmählich* geschieht, in Einklang zu bringen zu sein. Eine grosse Reihe in verschiedenster Weise angestellter Versuche um über die Natur dieses Widerstandes zur Klarheit zu kommen, hatte nur negativen Erfolg, sodass wir uns in Betreff der Natur des Widerstandes auf jene allgemeine erste Andeutung glauben beschränken zu müssen.

Aachen und Stuttgart, 25. April 1894.
