

4. Unipolare elektrische Ströme in Elektrolyten; von C. Christiansen.

(Von dem Verfasser übersetzt aus „Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger“ Nr. 6. 1901.)

§ 1. Einleitung.

Bei einer Untersuchung über den Einfluss der Polarisation auf die Oberflächenspannung des Quecksilbers in Berührung mit Elektrolyten bemerkte ich, dass der elektrische Strom unter gewissen Umständen sich als unabhängig von der elektromotorischen Kraft erwies. Es schien mir wohl wert zu sein, diese auffallende Abweichung von dem Ohm'schen Gesetz genauer zu untersuchen, und dadurch erstand die vorliegende Arbeit. Um das Verständnis zu erleichtern, werde ich schon jetzt die Hauptresultate der Untersuchung mitteilen.

Man löse 1 g Mercuronitrat HgNO_3 in 1000 ccm $\frac{1}{1}$ -normaler Salpetersäure. Als Elektroden verwenden wir zwei Quecksilberoberflächen. Ohne Mercuronitrat würden dann nach Le Blanc¹⁾ elektromotorische Kräfte unter 1,69 Volt keinen Strom geben. Ist folglich (Fig. 1) OV die elektromotorische Kraft, i die Stromstärke, würde diese durch OPA dargestellt sein, wo PA eine annähernd gerade Linie ist, $OP=1,69$ Volt. Ist nun aber Mercuronitrat in der Lösung, dann kann es depolarisierend wirken und die Polarisation kann fast völlig verschwinden; die Stromstärke wird dann durch die Gerade OC dargestellt. Wird im ersten Falle Wasserstoff an der Kathode ausgeschieden, so wird im letzten Falle Quecksilber ausgeschieden. Wir haben hier einen Fall von den von Freudenberg²⁾ untersuchten Scheidungen der Metalle durch Elektrolyse mittels verschiedenen elektromotorischen Kräften.

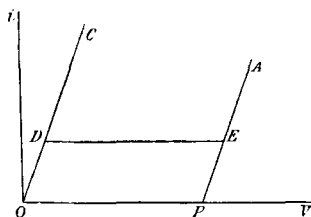


Fig. 1.

1) M. Le Blanc, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 315. 1891.

2) Freudenberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 12. p. 95. 1893.

Hierin ist nun nichts Auffallendes. Was mich aber verwunderte, war, dass ich bisweilen bei elektromotorischen Kräften zwischen 0 und 1,7 Volt einen fast constanten Strom erhielt, welcher in Fig. 1 durch DE angedeutet ist. Ich werde ihn den unipolaren Strom nennen und bezeichne ihn mit u .

Der unipolare Strom entsteht in folgender Weise. Wir nehmen eine schwache elektromotorische Kraft, z. B. die eines Daniell'schen Elementes und erhalten damit die Stromstärke D (Fig. 1). Nach einiger Zeit bemerken wir dann, dass die Stromstärke geringer wird, zuerst sinkt sie langsam, dann geschwinder und geht dann mit einem Male auf einen sehr geringen Wert u hinab. Wir erklären es folgender Weise. Anfangs ist die Depolarisation durch das Quecksilbersalz fast vollkommen, nach und nach wird doch eine geringe Wasserstoffmenge an der Kathode ausgeschieden, dadurch wird die gesamte elektromotorische Kraft herabgesetzt, und die Stromstärke verringert sich. Nennen wir die elektromotorische Kraft der Wasserstoffpolarisation p , die des Elementes V , so haben wir dann

$$V - p = ru.$$

Lassen wir V wachsen, dann steigt auch p , die Differenz muss aber annähernd constant bleiben, weil u , wie die Versuche lehren, nur wenig steigt. Wasserstoffausscheidung findet nun nicht mehr statt, der Wasserstoff reducirt sogleich das Mercuronitrat zu Salpetersäure.

Die folgenden Versuche zeigen nun mit grösserer oder kleinerer Genauigkeit, dass die Stromstärke u unabhängig ist: 1. von der elektromotorischen Kraft, 2. von dem Widerstand, 3. von der Grösse der Oberfläche der Anode, 4. von der Concentration der Salpetersäure; dagegen ist sie proportional: 1. der Grösse der Oberfläche der Kathode, 2. der Concentration des Mercuronitrats.

Ist M das Gewicht des in einem Liter enthaltenen Mercuronitrats und S die Oberfläche der Kathode, so haben wir somit

$$u = CMS,$$

C ist eine Constante.

Dieses Gesetz kann in folgender Weise abgeleitet werden. Der Wert von u ist hauptsächlich durch die Vorgänge an

der Kathode bestimmt. Die Menge des an der Kathode entwickelten Wasserstoffs ist der Stromstärke u proportional, sie sei Au . In derselben Zeit muss eine äquivalente Menge Mercuronitrat der Kathode zugeführt werden; es muss dies durch Diffusion geschehen und diese Menge können wir deshalb gleich BMS setzen. Wir haben somit

$$Au = BMS$$

und kommen dadurch zu dem obigen Ausdruck für u . Es ist hier angenommen, dass B unabhängig von der Concentration der Salpetersäure ist, was sich später als richtig zeigen wird.

Die wesentlichsten Eigenschaften des unipolaren Stromes können in der folgenden Weise demonstriert werden. Als Stromquelle benutzen wir ein Daniell'sches Element und verbinden dessen Pole durch 1. einen Deprez-d'Arsonval'schen Ampèremeter von Siemens (Widerstand 100 Ohm, $1^\circ = 0,0001$ Ampère); 2. einen Rheostat, 3. eine elektrolytische Zelle mit zwei Elektroden E_1 und E_2 , gebildet von runden Quecksilberoberflächen, deren Diameter bez. 11 und 4,5 mm gross sind; als Elektrolyt verwenden wir eine Lösung von 10 g Mercuronitrat in 1000 ccm $\frac{1}{1}$ -normaler Salpetersäure. Der Widerstand der Zelle betrug etwa 20 Ohm.

Ohne Widerstand im Rheostaten war der Strom zuerst etwa 0,0090 Amp., gleichgültig ob E_1 oder E_2 Kathode war. Ist die kleine Quecksilberoberfläche E_2 Kathode, dann nimmt die Stromstärke zuerst langsam, dann geschwind ab und ward nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ —1 Minute 0,0003 Amp. Man konnte nun den Widerstand auf mehr als 1000 Ohm steigern, die Stromstärke blieb dieselbe. Ist dagegen die grosse Oberfläche E_1 Kathode, dann hält die Stromstärke sich mehr als 10 Min. constant, gleich 0,0090 Amp.; zuletzt sinkt sie doch und nimmt den Wert von etwa 0,0021 Amp. an. *Vergrössern* wir mittels des Rheostaten den Widerstand mit z. B. 20 Ohm, dann *steigt* die Stromstärke zuerst, vielleicht zu 0,0030 Amp., sinkt aber sogleich wieder zu 0,0021 Amp. Durch die plötzliche Vergrösserung des Widerstandes verringert sich nämlich die Wasserstoffentwicklung und damit auch die Polarisation, wodurch die Stromstärke grösser werden kann. Grössere Aenderungen des Widerstandes sind ohne Einfluss, solange

die durch den gesamten Widerstand bedingte Stromstärke nicht unter die Stärke des unipolaren Stromes sinkt.

Noch sei folgendes bemerkt. Solange der durch das Ohm'sche Gesetz bedingte Strom i fließt, finden gewaltsame Strömungen an der Oberfläche der Kathode statt. Wahrscheinlich wird sie an einzelnen Orten durch Wasserstoff polarisirt, indem also an verschiedenen Orten der Oberfläche verschiedene Oberflächenspannungen herrschen, müssen lebhaftere Bewegungen entstehen. In dem Augenblicke, da die Stromstärke sinkt und den unipolaren Wert u annimmt, wird plötzlich alles ruhig; ist die Oberfläche der Kathode beweglich, sieht man sie zugleich sinken.

Der Uebergang von gewöhnlicher zu unipolarer Leitung findet um so geschwinder statt, je ärmer die Lösung an Mercuronitrat ist.

Wir fanden oben:

Oberfläche der Kathode $\frac{\pi}{4} \times 1,1^2 = 0,95 \text{ cm}^2$, $u = 0,0021 \text{ Amp.}$

„ „ „ $\frac{\pi}{4} \times 0,45^2 = 0,17 \text{ cm}^2$, $u = 0,0003 \text{ Amp.}$

Die Stromstärke ist annähernd der Oberfläche der Kathode proportional. Wir haben folglich

$$u = 0,0002 \times S \cdot M \text{ Amp.,}$$

wenn S die Oberfläche der Kathode in cm^2 , M das Gewicht Mercuronitrat im Liter bedeutet.

Ich werde nun einige Versuche mittheilen, durch welche ich diese Ströme genauer untersucht habe.

§ 2. Versuche mit Salpetersäure.

In einem Glasbehälter A (Fig. 2) sind zwei oben erweiterte Glasröhren $B B$ eingesetzt, mit dem sicheren Diameter 1 cm oben. Sie enthalten reines Quecksilber. A enthält 100 ccm verdünnte Salpetersäure. Drei Accumulatoren senden ihre Ströme durch Ostwald's Messbrücke mit Zusatzwiderstand. Von der Messbrücke geht ein Zweigstrom durch einen Milliampèremeter von Siemens & Halske, dessen Angaben controlirt wurden. Die Potentialdifferenz zwischen α und β wurde mittels eines Thomson'schen Elektrometers gemessen; der Ausschlag für

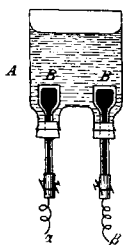


Fig. 2.

ein Latimer-Clarkelement betrug 25 mm. Die beiderseitigen Ausschläge wurden gemessen.

Zuerst wurden Salpetersäurelösungen verschiedener Concentration untersucht; sie gaben die in der Tab. I verzeichneten Resultate.

Tabelle I.

$\frac{1}{100}$ HNO ₃		$\frac{1}{10}$ HNO ₃		$\frac{1}{1}$ HNO ₃	
Milliamp.	Volt	Milliamp.	Volt	Milliamp.	Volt
0,01	0,591	0,01	0,234	0,02	0,592
0,01	1,181	0,04	1,182	0,05	1,175
0,13	1,742	0,35	1,680	0,72	1,561
0,82	2,095	1,60	1,829	2,21	1,623
1,65	2,396	3,00	1,911	3,77	1,651
2,48	2,721	4,64	1,983	5,57	1,676
3,65	3,036	6,75	2,062	7,96	1,702
5,00	3,449	9,88	2,167	11,66	1,716

Diese Resultate sind in der Fig. 3 graphisch dargestellt. Der Strom ist sehr klein, solange die elektromotorische Kraft

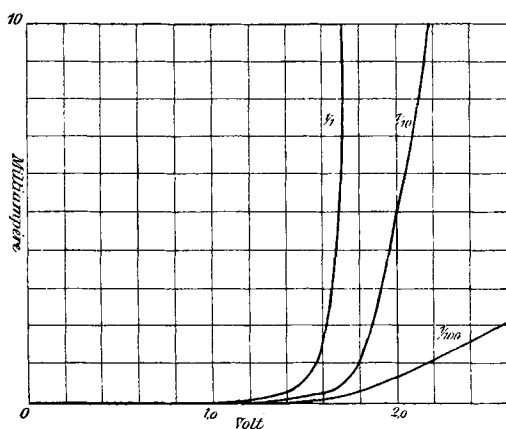


Fig. 3.

unter 1 Volt liegt; von da ab wächst sie aber verhältnismässig schnell. Ich werde mich aber hierbei nicht länger aufhalten,

da Untersuchungen über diese Verhältnisse von älterer Zeit vorliegen, unter anderem von F. Exner.¹⁾

§ 3. Versuche mit Mercuronitrat in Salpetersäure.

In normaler Salpetersäure wurden verschiedene Mengen reines Mercuronitrat (*M*) gelöst.

Tabelle II.

1 g <i>M</i> in 1000 ccm		2 g <i>M</i> in 1000 ccm		2 g <i>M</i> in 1000 ccm		4 g <i>M</i> in 1000 ccm		8 g <i>M</i> in 1000 ccm	
Milli- amp.	Volt	Milli- amp.	Volt	Milli- amp.	Volt	Milli- amp.	Volt	Milli- amp.	Volt
0,20	0,037	2,86	0,053	0,38	0,527	5,50	0,057	3,00	0,029
0,13	0,103	4,32	0,066	0,40	1,089	6,70	0,072	4,45	0,034
0,11	0,180	5,50	0,080	0,88	1,523	7,80	0,083	5,60	0,046
0,12	0,283	6,68	0,104	2,30	1,597	9,10	0,097	6,85	0,054
0,11	0,336	3,84	1,638	3,85	1,630	5,00	1,614	8,32	0,066
0,12	0,392	5,61	1,664	5,62	1,651	13,7	0,094	10,27	0,083
0,11	0,452	7,98	1,680	11,68	1,709	18,3	0,132	13,06	0,112
0,11	0,575	11,65	1,720	17,80	1,752	17,8	1,716	18,2	0,166
0,16	1,144	17,8	1,750	34,6	1,877	34,8	1,807	50,8	0,223
0,78	1,559	34,8	1,872	62,0	2,029	—	—	27,2	0,132
2,22	1,628	62,6	2,031	113,6	2,282	—	—	50,8	0,332
5,54	1,682	115,2	2,293	—	—	—	—	34,5	1,859
7,93	1,702	—	—	—	—	—	—	63,4	1,973
11,61	1,728	—	—	—	—	—	—	50,8	0,223

Bei 1 g Mercuronitrat in 1000 ccm verdünnter Salpetersäure hält die Stromstärke sich annähernd constant, gleich 0,11 Milliamp., solange die elektromotorische Kraft unter 1 Volt liegt. Dieser Strom ist durch die Anwesenheit von Mercuronitrat bedingt; bei grösseren elektromotorischen Kräften übt das Mercuronitrat dagegen fast keine Wirkung aus; die Lösung verhält sich wie reine Salpetersäure. Der Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft und Stromstärke ist in der Fig. 4 dargestellt. Die mit 0 bezeichnete Curve gilt für

1) F. Exner, Wied. Ann. 5. p. 383. 1878.

$\frac{1}{1}$ -normale Salpetersäure (Tab. I), die mit 1, 2, 4, 8 bezeichneten geben die Resultate der entsprechenden Columnen der Tab. II

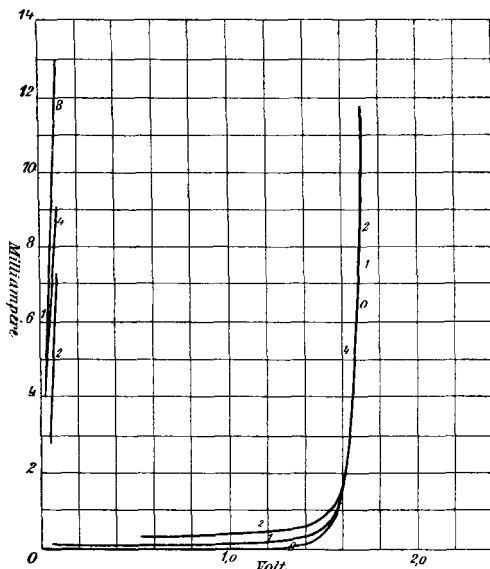


Fig. 4.

wieder. Die Curven 2 und 4 bestehen aus zwei getrennten Teilen, die den Strömen OC und DEA der schematischen Fig. 1 entsprechen.

§ 4. Die Unipolarität.

In den vorhergehenden Versuchen bestanden die Elektroden aus zwei gleichgrossen Quecksilberoberflächen; die Stromstärke ist dann unabhängig von der Richtung des Stromes. Mit zwei ungleichgrossen Elektroden ist dies für kleine elektromotorische Kräfte nicht mehr der Fall. A , B , C sind drei Glasröhren, 6 mm innerer Diameter, die in der Fig. 5 angedeuteten Weise in einem weiteren Rohre befestigt sind. Diese Röhren sind mit Quecksilber gefüllt und von einer Lösung von 2 g Mercuronitrat in 1000 ccm $\frac{1}{1}$ Salpetersäure umgeben.

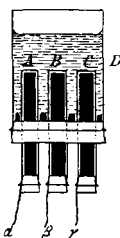


Fig. 5.

In den ersten Versuchen war C Kathode, A , B oder beide zugleich Anode. V ist die elektromotorische Kraft; unter A ,

$A + B$ und B stehen die Ausschläge des Galvanometers, die Einheit der Ausschläge entspricht $0,7 \times 10^{-6}$ Amp.

Tabelle III.

V	A	$A + B$	B	A	$A + B$	B	$A + B$	A
0,40 Volt	194	172	172	169	166	164	166	170
0,60 „	210	185	184	180	177	175	178	180
0,80 „	245	200	201	199	191	193	191	195
1,00 „	240	220	212	210	208	210	208	210

Mit Ausnahme der ersten Versuchsreihe, in welcher das Gleichgewicht zwischen Quecksilber und Lösung noch nicht hergestellt war, ist die Stromstärke offenbar ganz unabhängig von der Grösse der Oberfläche des als Anode angewendeten Quecksilbers.

In der zweiten Versuchsreihe war C Anode, A , B , oder beide zugleich Kathode. Ich erhielt dann die folgenden Resultate.

Tabelle IV.

V	A	$A + B$	B	$A + B$	A	$A + B$	B
0,40 Volt	187	283	145	278	126	273	142
0,60 „	144	310	156	306	140	298	155
0,80 „	150	320	161	310	146	308	160
1,00 „	149	328	168	320	150	311	153

Die Grösse der Kathode ist von entscheidendem Einfluss auf die Stromstärke. Ist $A + B$ Kathode, dann ist der Strom u etwa gleich der Summe u' von den mit A oder B als Kathode erhaltenen Strömen. Die Differenz $u - u'$ ist im Mittel

$$\begin{array}{ccccccc}
 V = & 0,40 & 0,60 & 0,80 & 1,00 & \text{Volt} \\
 u - u' = & 4 & 8 & 5 & 7
 \end{array}$$

etwa 2 Proc. der gemessenen Grösse.

In den folgenden Versuchen wurden statt A (Fig. 5) das 12 mm weite Rohr A' und statt B das 1,2 mm weite Rohr B' gesetzt. Die Resultate sind in Tab. V und VI enthalten.

Tabelle V.
C Kathode, A' oder B' Anode.

V	A'	B'
0,40 Volt	125	124
0,60 „	142	140
0,81 „	162	170
1,00 „	170	170

Tabelle VI.
C Anode, A' oder B' Kathode.

V	A'	B'	B'	A'
0,40 Volt	370	11	9	390
0,60 „	390	11	8	400
0,81 „	410	8	10	370
1,00 „	450	7	9	370

Die Unipolarität tritt in Tab. VI sehr deutlich hervor; dass die Stromstärke hier nicht dem Querschnitt des Rohres proportional ist, liegt wohl an der starken Krümmung der Oberfläche in dem engen Rohre.

§ 5. Einfluss der Concentration des Mercuronitrats.

Es wurde in der Einleitung bemerkt, dass die Stromstärke der Concentration des Mercuronitrats annähernd proportional ist. Es wird dies durch die folgenden Versuche bewiesen. Ich bildete drei Lösungen von Mercuronitrat in $\frac{2}{1}$ -normaler Salpetersäure; sie enthielten bez. 1, 2, 4 g Mercuronitrat pro Liter Lösung. Indem ich nun als Shunt des Galvanometers Widerstände von bez. 4, 2, 1 Ohm verwendete, sollten demnach die Ausschläge gleich ausfallen.

Es war dies, wie die folgende Tab. VII zeigt, auch wenigstens annähernd der Fall.

Tabelle VII.

Shunt	Volt	1,32	1,20	1,00	0,80	0,60	0,40
4	1 g Salz im Liter	270	145	115	108	100	94
2	2 g „ „ „	180	138	120	118	115	108
1	4 g „ „ „	155	131	123	123	103	—

Eine ähnliche Versuchsreihe ist in Tab. VIII wiedergegeben; sie wird nun ohne weiteres verständlich sein.

Tabelle VIII.

Shunt	Volt	1,31	1,21	1,01	0,81	0,61	0,40
4	$\frac{1}{1}$ HNO ₃	75	34	23	21	21	14
4	$\frac{1}{2}$ g Salz im Liter	81	60	49	48	47	35
4	1 g „ „ „	122	112	103	97	92	86
2	2 g „ „ „	133	119	113	113	110	106
1	4 g „ „ „	139	133	132	131	—	—

Nach diesen Versuchen ist es klar, dass die Proportionalität zwischen Stromstärke und Concentration nur als eine sehr rohe Annäherung zu betrachten ist.

§ 6. Einfluss der Concentration der Salpetersäure.

Vergleichen wir die Resultate der in Tab. VII und VIII mitgeteilten Versuche und erinnern wir, dass in der erstgenannten Tabelle mit $\frac{2}{1}$ -normal, in der zweiten mit $\frac{1}{1}$ -normal Lösungen gearbeitet wurde, dann wird es klar, dass die Concentration der Salpetersäure nur von ganz untergeordneter Bedeutung sein kann. Dasselbe geht aus der Tab. IX hervor, die die Resultate von Versuchen über Lösungen von 1 g Mercuronitrat in verdünnter Salpetersäure verschiedener Concentration wiedergiebt.

Tabelle IX.

1 g Mercuronitrat in 1000 ccm verdünnter Salpetersäure.

Volt	1,32	1,25	1,20	1,00	0,80	0,61	0,40
HNO ₃ $\frac{1}{1}$ -normal	229	191	187	174	182	171	160
HNO ₃ $\frac{1}{2}$ - „	—	220	198	180	179	176	162
HNO ₃ $\frac{1}{4}$ - „	207	190	176	165	161	155	139
HNO ₃ $\frac{1}{8}$ - „	226	210	210	185	180	—	—
HNO ₃ $\frac{1}{16}$ - „	203	198	200	172	—	—	—

§ 7. Erschütterungen.

Wenn beide Elektroden aus mit Quecksilber gefüllten Röhren bestehen, bemerkt man leicht, dass der unipolare Strom unverändert bleibt, wenn die Anode erschüttert wird, z. B.

wenn man sie mit einer Glasstange berührt; dagegen wird der Strom viel stärker, wenn die Kathode erschüttert wird. Die Wirkung ist am stärksten, wenn das Rohr ganz mit Quecksilber gefüllt ist. Nennen wir den Abstand zwischen dem oberen Ende des Rohres und der Quecksilberoberfläche a , so fand ich z. B. mit einem 6 cm weiten Rohre die folgenden Resultate. In Ruhe war für $a = 0$ cm der Ausschlag 110, durch Erschütterung stieg er zu 500. $a = 1$ cm gab denselben Ausschlag in Ruhe, bei Erschütterung dagegen 200; wenn die Ruhe wieder eingetreten war, ward der Ausschlag zuerst 90, dann 97. Für $a = 2$ cm stieg der Ausschlag zu 130, um in der Ruhe zu 107 herabzusinken. Mit $a = 3$ cm war fast keine Wirkung der Erschütterungen wahrzunehmen. Es ist demnach leicht verständlich, dass es recht schwierig ist, genaue Resultate zu erhalten, wenn man mit unipolaren Strömen arbeitet.

Die Erklärung dieser Wirkungen ist leicht zu finden. Die Depolarisation des Quecksilbers hängt von der Geschwindigkeit ab, mit welcher das Quecksilbersalz zur Kathode diffundirt; diese Bewegung wird aber durch Erschütterungen erleichtert. Davon folgt auch, dass Erschütterungen der Anode ohne Einfluss sind. Aehnliche Resultate wurden von Vorsselman de Heer¹⁾ und H. v. Helmholtz²⁾ bei ihren Versuchen über die Polarisation von Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Zuletzt bemerke ich noch, dass Lösungen von Mercuracetat in Essigsäure sich in ähnlicher Weise wie die hier beschriebenen Mercuronitratlösungen verhalten.

Kopenhagen, im April 1902.

1) V. de Heer, Pogg. Ann. 49. p. 109. 1840.

2) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 11. p. 737. 1880.

(Eingegangen 1. Mai 1902.)