©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Polarisation und Widerstand einer galvanischen Zelle

von

Franz Streintz.

(Mit 5 Textfiguren.)

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 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 den sterilsten der Physik gehört.

Im Folgenden soll der Versuch gemacht werden, zu zeigen, dass auch jede beliebige neue Methode zu keiner einwandfreien

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bestimmung der Polarisationsgrössen während der Dauer der Elektrolyse führen kann. Es ist dazu nothwendig, den Beweis zu erbringen, dass nicht nur die elektromotorische Kraft π, sondern auch der »Widerstand« ρ Functionen der Stromstärke oder präciser ausgedrückt der an der Elektrode 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 Polarisation nicht aufgestellt werden kann.

Zunächst werde ich eine Methode beschreiben, der eine gewisse Überlegenheit 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 Dielektricitätsconstante der Elektrolyte nicht ohne Interesse sein dürften. Eine Discussion der geförderten Resultate soll dann den erwähnten Beweis liefern.

Die Methode.

Bezeichnet P die elektromotorische Kraft einer Zelle

$$P = \mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{Zn\,SO_4\,aq} + \mathrm{H_2SO_4\,aq}\,|\,M,$$

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 elektromotorische Kraft Δ enthält, an M anodische oder kathodische Polarisation je nach dem Sinne, in dem das durch die algebraische Summe $(P+\Delta)$ gegebene Potential die Elektricität treibt. Stellen p_0 und p_H die Grössen der erzeugten Polarisation dar, so ergibt sich

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

für den Fall, dass Δ und P gleichgerichtet sind, kathodische Polarisation. Sind Δ und P entgegengesetzt, dann erhält man gleichfalls kathodische Polarisation, so lange $P > \Delta$. Beide Fälle liefern zur Bestimmung von p_H die Beziehungen (Fig. 1):

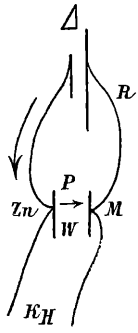

Fig. 1.

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

Den Gleichungen liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass die Zinkplatte in ihrer Salzlösung unpolarisirbar 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.

Wenn $P < \Delta$, dann erfährt 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 Mass für die Polarisation.

K ist an einem Quadrantenelektrometer zu beobachten, I kann direct gemessen oder aus den Grössen K, Δ und R gerechnet werden, w endlich lässt sich durch Inductionsstösse, die durch die polarisirte Zelle geleitet werden, ermitteln.[1]

Die gesammte Versuchsanordnung ist eine ziemlich complicirte, kann aber mit Hilfe 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 Inductionsstösse erzeugt und durch die Rolle g eines Differentialgalvanometers D, durch einen Wider-

---

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

stand 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 afficirt worden ist, in die Nulllage zurückführt. Eine Näpfchengruppe in S vermittelt die Verbindungen mit dem Elektrometer.

Der Rheochord AB war durch kurze und starke Drahtstücke mit einem oder zwei Secundärelementen E verbunden;

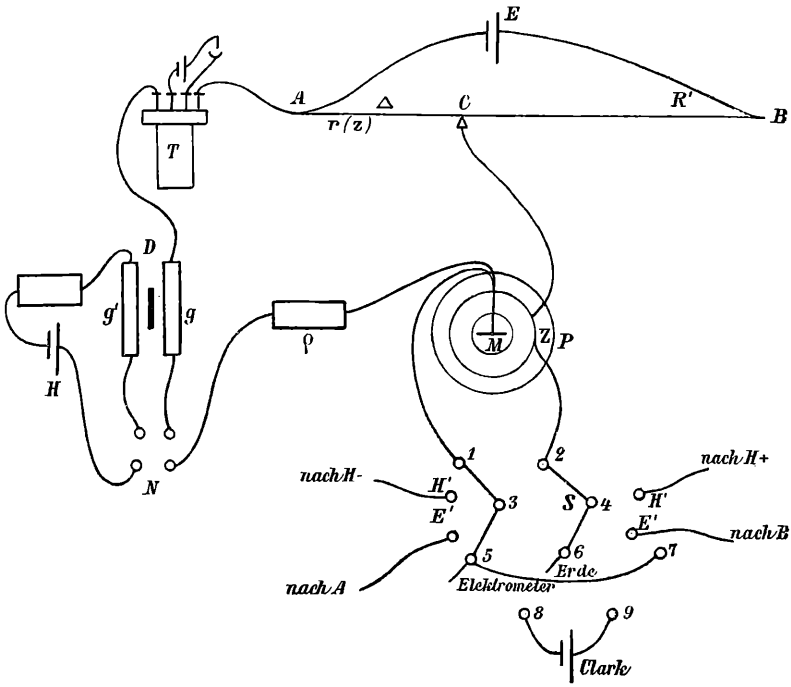

Fig. 2.

er bestand aus zwei parallelen meterlangen Constantandrähten AD und BD', die durch einen Kupferbügel DD' mit einander verbunden waren (Fig. 3); ihr Widerstand R' betrug 5·134 Ω. 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 elektromotorischen Kraft P superponirt werden, je nachdem A oder B mit dem positiven Pole

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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.

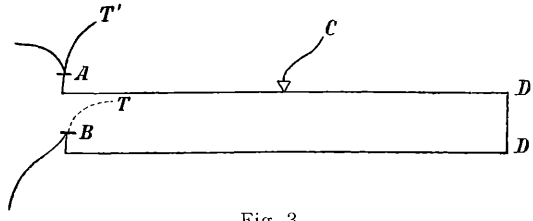

Fig. 3.

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

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

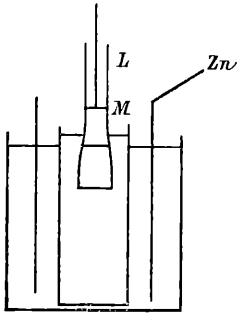

Fig. 4.

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 Bunsen-Elementes. 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. Über die gelatinöse

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Schicht wurde sehr verdünnte Schwefelsäure (specifisches Gewicht 1·020 bis 1·026) gegossen und das zu untersuchende Metall in sie gesenkt. Die Elektrode 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 Siegellack 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.

Der Inductor T bestand aus zwei bifilar gewickelten Spulen einer Galvanometerrolle von ziemlich gleichem Widerstand. Die inducirende elektromotorische 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 Nullage wurden je nach Bedürfniss bis zu sieben Trockenelemente (H) mit einem Widerstandsetalon von 110.000 Ω in Stufen von 1 Ω 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 $\frac{g}{g'}$ wurde von Zeit zu Zeit bestimmt, dessgleichen der Reductionsfactor von g allein. Der Rheostatenwiderstand ρ enthielt 1000 Ω in Sätzen bis zu 0·1 Ω. 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 Inductionsstoss beim Passiren derselben

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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 Stromstoss dieselbe Ablenkung erfuhr, wie bei eingeschalteter Zelle. Dieses Verfahren zog ich einer Berechnung von w aus mehreren Gleichungen mit verschiedenen Werthen von ρ desshalb vor, weil das Galvanometer aperiodische Schwingungen vollzog.

Die Näpfchen in S, in bekannter Weise aus Glasröhrchen und Siegellackstangen 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 Potentialdifferenz 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-Clark-Elemente zur Angabe der gefundenen Potentiale in Volts.

Das Elektrometer befand sich in Quadrantenschaltung. 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 sämmtliche Drähte nicht nur auf das sorgfältigste von einander 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 jenem Bereiche von Stromstärken, die zur Polarisirung der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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 Gesammtpolarisation $p_0 + p_H$ gefunden werden. Es ergab sich:

Δ_{Volt}	K_{Volt}	$I_{\text{Ampère}}$	w_{Ohm}	Iw_{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 Änderung in der Anordnung derselben hervorrufen. Ist der Stromstoss von derselben Richtung wie der stationäre Strom, dann tritt an der Elektrode M eine

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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 Inductionsstosses 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 Änderungen 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

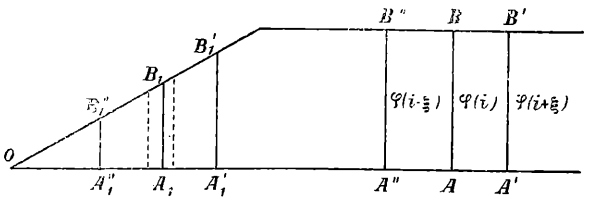

Fig.

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 von einander verschiedene Werthe $A'_1B'_1$ und $A''_1B''_1$ Man kann nun allerdings den Versuch machen, die elektro-

motorische Kraft der Induction immer mehr zu verkleinern, so dass die beiden Ordinaten einander sehr nahe gerückt werden und ihr arithmetisches Mittel dem Werthe A_1B_1 nahekommt. Allein bei diesem Versuche stosst man auf eine andere Schwierigkeit, die nicht zu bewältigen ist.

Operirt man nämlich bei stromlosem oder nahezu stromlosem Zustande der Zelle, indem man der elektromotorischen Kraft P eine gleiche Δ entgegensetzt, so zeigt es sich, dass der Stromstoss, je nachdem eine kleinere oder grössere Elektrode 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 Elektrode, 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 Elektrode einen Condensator herstellen, der die Elektricität 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 Elektrode bedeutend vergrössert, das beste Mittel hiefür besteht im Platiniren derselben, dann kommt es nur zu einer unvollkommenen Ausbildung des Condensators und die Durchlässe für die strömende Elektricität 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 Elektrometer erfuhr in seiner Ruhelage nicht die geringste Änderung, wenn der Taster in T niedergedrückt oder losgelassen wurde. Die Polarisation η ist also schon abgelaufen, bevor die Nadel des Elektrometers dem Impulse Folge leisten

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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 Elektrode von $2{\cdot}7 \times 1{\cdot}4\,cm^2$; das Potential P der Zelle, dessen Elektrode bereits wiederholten kathodischen Polarisationen ausgesetzt war, betrug, nachdem die Zelle längere Zeit zusammengestellt war, 1·324 V Die elektromotorische Kraft Δ war 1·565 V und von gleicher Richtung wie P, so dass sich die gesammte polarisirende Kraft auf 2·90 V belief, die an M kathodische Polarisation 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 V ermittelt worden. Nun wurden abwechselnd kathodische und anodische Stromstösse durch die Zelle geleitet.

Inducirende elektromotorische Kraft	Scheinbarer Widerstand w für Stösse: kathodische	Scheinbarer Widerstand w für Stösse: anodische
4·466 V	24·7 Ω	33·9 Ω
5·950	23·1	35·9
7·439	22·4	45·8
8·936	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. elektromotorische 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

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die durch Fig. 5 illustrirte Anschauung findet ihre Bestätigung. Die »Widerstände« w_K unterscheiden sich nur wenig von einander 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 von einander 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, so dass die von einem einzigen Trockenelemente erzeugten Inductionsstösse zur sicheren Bestimmung von w ausreichten. Durch diese Änderung in der Anordnung wurde auch thatsächlich erzielt, dass sich an blanken Elektroden 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 Elektroden verursachten Stromstösse verschiedener Richtung auch unter dieser Grenze gleiche Ausschläge. Über 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 $\Delta = 1{\cdot}425$ V superponirt. Die Polspannung K ergab sich dann gleichfalls zu $1{\cdot}425$ V Nun wurden in der früher angegebenen Weise Inductionsströme von verschiedener Intensität durch P geleitet. Die Resultate waren an der blanken Elektrode die folgenden:

Inducirende elektromotorische 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.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Erzeugte ein einziges Element von 1·492 V den Inductionsstoss, 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 Mikroampère entsprechen.

Wird die Differenz zwischen P und Δ allmälig 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 hiefür möge folgende Versuchsreihe dienen: Der elektromotorischen Kraft $P = 1{\cdot}485$ V wurden abnehmende Werthe von Δ opponirt, so dass also wachsende kathodische Polarisation entstand. Die Inductionsstösse, verursacht durch die inducirende elektromotorische 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		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 Elektrode erzeugt werden, dürfte zur Genüge erbracht sein. Eine geringe Anzahl von Ionen ist der Ausbildung des Condensators am günstigsten; für w ergaben 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 Wider-

standes von Elektrolyten mit Hilfe von Wechselströmen sein. Selbstverständlich sollen sich diese Bemerkungen nur auf jene Leiter beziehen, bei denen durch die Elektrolyse gasförmige Ionen an den Elektroden ausgeschieden werden, also zunächst auf Säuren und Basen. Wenn ein einziger Inductionsstoss während der sehr kurzen Zeit, als er das Voltameter passirt, 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 benützte 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 Elektroden anzuwenden.

Nach Versuchen von F. Kohlrausch[1] mit Wechselströmen, die ein Sinusinductor lieferte, lässt sich die durch Inductionsströme hervorgerufene Polarisation durch die Formel $\eta = \frac{C}{q} \int i dt$ ausdrücken; q bedeutet in derselben die Oberfläche der Elektroden, $\int i dt$ die durch die Zelle geleitete Elektricitätsmenge. Nach den mitgetheilten Versuchen lässt es sich nicht entscheiden, ob diese Formel bei Anwendung eines einzelnen Stromstosses Anspruch auf Giltigkeit 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 Elektrometer

---

[1] F Kohlrausch, Pogg. Ann. 148, S. 143, 1873 und Pogg. Ann., Jubelb., S. 290, 1874.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gefundene mittlere Potential, sondern sein Maximalwerth für die Länge des Öffnungsfunkens massgebend ist. Möglicherweise ist auch die Geschwindigkeit, mit der der Stoss verläuft, von Einfluss. So wurde z. B. für drahtförmige Elektroden gefunden, dass der scheinbare Widerstand der Zelle ein wesentlich veränderter war, wenn an Stelle eines Schliessungsstromes ein gleichgerichteter Öffnungsstrom, der dieselbe Menge mit sich führte, durch die Zelle floss.

Die Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von Elektrolyten, 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 Polarisation entweder durch Rechnung zu eliminiren oder aus dem Fehlen gewisser Nebenerscheinungen (Telephongeräusche), die in manchen Fällen die Polarisation begleiten, auch auf das Fehlen von Polarisation einen sicheren Schluss zu ziehen.

Resultate.

Die im vorigen Abschnitte erörterten, durch den polarisirenden Effect der Induction entstandenen Störungen veranlassen mich, nur jene Resultate mitzutheilen, die davon unberührt blieben. Dazu gehören jene 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 ($2 \cdot 7 \times 1 \cdot 4\ cm^2$) erhalten wurden. Der äussere Widerstand R betrug $115 \cdot 2 - 116 \cdot 5\ \Omega$ 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 $46 \cdot 7\ \Omega$. Wurde der primäre Stromkreis, der eine als widerstandslos anzusehende elektromotorische Kraft von $1 \cdot 49$ Volt enthielt, geschlossen oder geöffnet, so erfuhr das Galvanometer einen Ausschlag

von 100 Strichen, wenn der Gesammtwiderstand in dem Kreise mit g 130 Ω 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 Tausendstelvolt — unterlag:

Versuchsreihe I.

Blanke Elektrode ($2 \cdot 7 \times 1 \cdot 4\ cm^2$)		$P = 1 \cdot 583$ V	$\delta_{H_2SO_4\,aq} = 1 \cdot 027$		Kathodische Polarisation
Δ	K_H	I		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

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Δ	K_H	I		Iw	$P-p_H$
+0·051	0·559	0·005290	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 elektromotorischen Kraft somit gleich Null ist, tritt auch nahezu kein Strom auf. Erst bei $\Delta = 0 \cdot 746$ entsteht eine bemerkenswerthere Differenz $K_H - \Delta = 0 \cdot 011$ V die nun bei weiterer Verringerung der oppositionell zu P stehenden elektromotorischen 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 Elektrode 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 $\Delta = 0 \cdot 700$, 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 gefunden,[1] eine Übereinstimmung, die auf diesem Gebiete immer noch als befriedigende zu erklären ist.

F. Streintz, Wied. Ann., 33, S. 473, 1888.

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 Elektroden 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.

Versuchsreihe II.

Platinirte Elektrode ($2 \cdot 7 \times 1 \cdot 4\ cm^2$) $P = 1 \cdot 590$ V. $\delta_{H_2SO_4\,aq} = 1 \cdot 027$ *A)* Kathodische Polarisation

Δ	K_H	I		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
0·631	0·695	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	5370	18·7	0·101	0·663
0·207	0·535	6580	18·4	0·121	0·656

B) Anodische Polarisation

Δ	K_0	I		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

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Δ	K_0	I		Iw	$P+p_0$
—1·881	1·875		34·7	—	1·875
1·982	1·981		34·5	—	1·981
2·113	2·083	0·000040	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

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 Elektrode. Anders verhält sich der Widerstand; er erreicht bei Eintritt von Gasentwicklung, dieselbe beginnt bei $\Delta = -0 \cdot 683$ 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 fortwährend zunimmt. Dass sich Elektroden je nach ihrer Oberfläche in dieser Hinsicht so wesentlich unterscheiden, ist schon ein höchst merkwürdiges Ergebniss.

Für platinirte Elektroden 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 Elektrode her.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Galvanometer zeigt sich bei Anwendung von platinirten Elektroden viel unruhiger als bei blanken. Die geringsten Differenzen zwischen Δ und K_H, beziehungsweise K_0 zeigen unmittelbar nach dem Schliessen des Stromes bereits bedeutende kathodische, beziehungsweise anodische Ströme, die erst nach Verlauf von längerer Zeit (10—20 Minuten) abfliessen, wodurch Beobachtungen mittelst Inductionsstössen ermöglicht werden. Durch die bedeutende Vergrösserung der Elektrodenfläche 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 Elektrode 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 Übereinstimmung mit dem für eine blanke Elektrode gefundenen 0·88 V

Die anodische Polarisation (Versuchsreihe II *B*) steigt 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 elektrolytische Convection des O an die Anode wird die Ursache der bemerkenswerthen Differenz $\Delta - K_0$ sein.

Bei einer polarisirenden Kraft $P - 2\cdot435 = 0\cdot845$ V treten die ersten O-Bläschen auf; die Zelle zeigt eine Polarisation $2\cdot279 - P = 0\cdot689$ V

Geht man von der Voraussetzung aus, dass in einer Zelle mit zwei polarisirbaren Elektroden dieselben keine Störung auf einander ausüben, dann würde zur sichtbaren Wasserzersetzung an Platinelektroden von grosser Oberfläche eine elektromotorische Kraft von $2\cdot435 - 0\cdot683 = 1\cdot752$ V hinreichen, die eine Gesammtpolarisation $p = p_0 + p_H$ von 1·563 V hervorrufen würde.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nach dem Eintritt der Gasentwicklung nimmt die anodische Polarisation noch weiter zu; doch scheint sie im Gegensatze zur 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 35 Ω, bei H-Polarisation dagegen nimmt er von 23·5 auf 18·4 Ω ab!

Dass in der Versuchsanordnung während der Beobachtungen keine Veränderung vor sich ging, bewies ein Zurückgreifen auf die kathodische Polarisation nach Beendigung der Versuche in II *B*. Es ergab sich nämlich:

Δ	K_H	I		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 polarisirende Kraft constant gehalten und nur die Stromintensität durch Rheostatenwiderstände Veränderungen unterzogen wurde, sollen noch angeführt werden. Die Elektrode *M* tauchte dabei etwas tiefer in das Gefäss *L*, so dass die Widerstände w geringer ausfielen.

Versuchsreihe III.

Platinirte Elektrode wie in II.		$\Delta = +0·516$ V.		Kathodische Polarisation
K_H	I		Iw	$P-p_H$
0·639	0·003320	10·0	0·033	0·672
0·616	4020	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	9190	6·5	0·060	0·589

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Versuchsreihe IV

Platinirte Elektrode wie in II.		$\Delta = -3 \cdot 757$ 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.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1895

Band/Volume: 104_2a

Autor(en)/Author(s): Streintz Franz

Artikel/Article: Polarisation und Widerstand einer galvanischen Zelle. 834-855