

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Elektricität und Magnetismus

Winkelmann, Adolph August

1893

Polarisation

der HELMHOLTZ'schen Theorie berechnet. Es ergaben sich bei Lösungen von schwefelsaurem Zink aus der Formel

$$U_1 = \frac{\sigma J}{4 \pi k^2} \left(\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N} \right),$$

unter der Annahme $l = 0$, für $\varphi_i - \varphi_a$ folgende Werthe:

Zinksulfatlösungen.

Spec. Gew.	$\frac{U_1}{J}$	$\frac{1.3092}{k^2}$	$\frac{1}{\sigma}$	$\varphi_i - \varphi_a$
1.0996	0.2747	0.8098	281.7	1.139
1.1620	0.1686	0.6280	386.2	1.334
1.2057	0.1442	0.5064	431.2	1.543
1.3183	0.1221	0.2871	468.2	2.503

GRAETZ.

Polarisation.

I. Allgemeines.

Wenn ein galvanischer Strom durch eine elektrolytische Flüssigkeit fließt, so werden die Elektroden, welche den Strom in die Flüssigkeit leiten, stets elektrisch different gegen einander. Es entsteht also in der elektrolytischen Zelle eine elektromotorische Kraft, die einerseits während des Stromdurchgangs selbst bereits wirkt, andererseits aber auch nach Aufhören des elektrolysirenden Stroms noch eine mehr oder minder lange Zeit anhält. Man bezeichnet diese elektromotorische Kraft als »die elektromotorische Kraft der Polarisation«, den durch sie erzeugten Strom als »Polarisationsstrom«. Durch den Durchgang des ursprünglichen, »polarisirenden« oder primären Stromes werden nämlich die Elektroden in ihrer chemischen und physikalischen Beschaffenheit verändert, und zwar entweder oberflächlich oder in ihrer ganzen Ausdehnung. Diese Veränderung nennt man Polarisation, man sagt, die Elektroden seien polarisirt, und durch diese Veränderung entsteht eben die elektromotorische Kraft der Polarisation.

Die Polarisation der Elektroden kann entweder darin bestehen, dass dieselben durch die aus der elektrolysirten Flüssigkeit abgeschiedenen Substanzen selbst chemisch verändert werden. Das ist z. B. der Fall, wenn eine Bleiplatte oder Silberplatte als positive Elektrode dient und an ihr Sauerstoff auftritt. Dieser verwandelt dann das Blei oder Silber in Superoxyd.

Oder sie kann darin bestehen, dass die abgeschiedenen Substanzen die Elektroden nur bedecken, oder auch in sie eindringen, ohne jedoch mit ihnen in eine chemische Verbindung einzugehen. Dies ist der Fall, wenn sich Gase, namentlich Sauerstoff und Wasserstoff an den Elektroden ablagern. Allerdings ist auch hierbei häufig eine chemische Umwandlung, wenigstens in geringem Grade, vorhanden, die aber dabei nicht die Hauptwirkung hervorbringt, sondern nur secundäre Erscheinungen veranlasst. Die Thatsache, dass bei der Beladung mit elektrolytisch abgeschiedenen Gasen die Elektroden elektrisch different gegen einander werden, lässt sich am einfachsten dadurch zeigen, dass man zwei Platin-drähte in ein Gefäß mit verdünnter Säure bringt, einen polarisirenden Strom

hindurchsendet und nach dem Oeffnen dieses Stromes sofort die beiden Drähte mit einem Galvanometer verbindet. Das Galvanometer giebt einen Ausschlag und zeigt dadurch den Polarisationsstrom an.

Aus der Richtung des Ausschlages erkennt man nun, dass der Polarisationsstrom durch das Voltmeter stets in entgegengesetzter Richtung fliesst, wie der polarisirende. Während im polarisirenden Strom die Richtung eine solche ist, dass von dem Draht, an dem sich Sauerstoff abgelagert, die positive Elektrizität im Voltmeter zu dem Draht fliesst, an dem sich Wasserstoff abgelagert, fliesst bei dem Polarisationsstrom die positive Elektrizität im Voltmeter von dem mit Wasserstoff beladenen Draht zu dem mit Sauerstoff beladenen.

In entsprechender Weise zeigen sich auch die beiden polarisirten Drähte, jeder für sich, elektrisch different gegen einen reinen, unbenützten Platindraht. Nimmt man nach der Polarisirung den mit H beladenen Draht aus dem Voltmeter und stellt ihn in einem andern mit verdünnter Säure gefüllten Gefäss einem reinen Platindraht gegenüber, so entsteht ein Strom und der mit H beladene Draht erweist sich als positiver Pol. Thut man dasselbe mit dem mit O beladenen Draht, so erweist sich dieser in der entsprechenden Combination als negativer Pol.

Die Erscheinungen, welche durch die Polarisation durch Gase hervorgebracht werden, sind zum Theil seit dem Anfang dieses Jahrhunderts bekannt¹⁾. Jedoch wurden sie im Anfang nicht in derselben Weise gedeutet. Eine Folge des Auftretens einer elektromotorischen Gegenkraft in dem Schliessungskreis einer Säule, welcher ein Voltmeter enthält, ist nämlich die, dass der polarisirende Strom selbst durch diese Gegenkraft geschwächt wird. Ist nämlich E die angewendete elektromotorische Kraft der polarisirenden Säule, R der gesammte Widerstand und p die erzeugte elektromotorische Kraft der Polarisation, so wird die Stromstärke in diesem Kreis nicht

$$i = \frac{E}{R},$$

sondern

$$i' = \frac{E - p}{R},$$

also kleiner, als sie nach den Werthen von E und R sein sollte. Diese Schwächung des Stromes wurde schon früh beobachtet. Indess erklärte man sie anfangs nicht durch eine Gegenkraft p , sondern dadurch, dass man annahm, es bilde sich durch das Abscheiden der Ionen eine Schicht an den Elektroden von grösserem Widerstand, es entstehe ein »Uebergangswiderstand« r . Die geringere Stromstärke lässt sich ja — formell — nach dem OHM'schen Gesetz auch dadurch erklären, dass der Nenner in der Formel des OHM'schen Gesetzes vergrössert wird

$$i = \frac{E}{R + r'}$$

statt, wie es bei der Annahme einer Polarisation der Fall ist, dass der Zähler verkleinert wird. In manchen Fällen, nämlich bei der Bildung sehr schlecht leitender Schichten an den Elektroden muss thatsächlich ein solcher Uebergangswiderstand auftreten. So z. B. wenn eine Aluminiumplatte als Anode gebraucht wird, an welcher sich ein fast nicht leitendes Suboxyd bildet. Dass

¹⁾ Siehe die Zusammenstellung der älteren Versuche in WIEDEMANN's Elektrizität Bd. II, pag. 642 ff.

jedoch im Allgemeinen diese Schwächung des Stromes von einer elektromotorischen Gegenkraft und nicht von einem Uebergangswiderstand herrührt, wird immer dann bewiesen sein, wenn die Elektroden, nach dem Unterbrechen des ursprünglichen Stroms, mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt, in diesem einen Strom geben. Dieser zwingt zur Annahme einer Polarisation und durch diese Annahme lassen sich auch alle Resultate von FECHNER¹⁾ und POGGENDORFF²⁾, welche die Gesetze des angeblichen Uebergangswiderstands untersuchten, erklären. Im Gegentheil würden eine Reihe von ihren und anderen Versuchen, namentlich auch von denen von LENZ³⁾ sich nur dann erklären lassen, wenn der Uebergangswiderstand um so stärker wäre, je geringer die Stromstärke ist, nämlich der Stromstärke umgekehrt proportional wäre, eine unwahrscheinliche Annahme.

II. Messung der elektromotorischen Kraft der Polarisation.

Die elektromotorische Kraft der Polarisation einer Zersetzungszelle kann man entweder messen, nachdem die polarisierende Säule von der Zersetzungszelle losgelöst ist, oder — besser — während des Durchgangs des Stromes. Die erste Methode giebt ungenügende Resultate, weil die Polarisation sich nach Aufhören des ladenden Stromes rasch ändert.

Nach der ersten Methode polarisirt man die Elektroden und schaltet dann durch Umlegen einer Wippe einerseits die ladende Säule aus, andererseits die polarisirte Zelle in den Kreis eines Galvanometers mit Widerstand. Der Ausschlag des Galvanometers bei bestimmtem Widerstand, oder der Widerstand bei bestimmtem Ausschlag giebt das Maass für die elektromotorische Kraft.

Besser wird dabei die Compensationsmethode oder eine elektrometrische Methode angewendet, wobei man die ladende Säule selbst als Vergleichssäule anwenden kann⁴⁾.

Als Wippe für diese Messungen kann man entweder die gewöhnliche POHL'sche Wippe, oder besser eine andere, welche rascheres Umschalten gestattet, anwenden. Solche sind angegeben von SIEMENS⁵⁾ (selbstthätige Wippe von SIEMENS), POGGENDORFF⁶⁾, MÜLLER⁷⁾, BEETZ⁸⁾ (letztere verbessert von EDELMANN⁹⁾. Andere zu diesen Messungen geeignete Unterbrecher sind von FELICI¹⁰⁾, NACCARI¹¹⁾, CROVA¹²⁾ und BERNSTEIN¹³⁾ angegeben und benützt worden.

Bei diesen Messmethoden, welche von POGGENDORFF, RAOULT GANGAIN, EXNER, zum Theil von BEETZ, dann von TAIT, FLEMING, PLARNELL, CROVA angewendet wurden, ist, wie gesagt, immer der Fehler vorhanden, dass die Polarisation sich bis zur Messung bereits geändert hat oder ändern konnte.

1) FECHNER, Maassbestimmungen, pag. 34. 1831.

2) POGGENDORFF, POGG. Ann. 52, pag. 497. 1841.

3) LENZ, POGG. Ann. 59, pag. 203. 1843.

4) POGGENDORFF, POGG. Ann. 61, pag. 108. 1844. Eine zweckmässige Abänderung mit Hilfe des Elektrometers s. FÖPPL, WIED. Ann. 27, pag. 187. 1886.

5) s. die Beschreibung in WIEDEMANN's Elektricität II, pag. 650.

6) POGGENDORFF, POGG. Ann. 61, pag. 586. 1844.

7) MÜLLER, Fortschritte der Physik 1849, pag. 356.

8) BEETZ, POGG. Ann. 79, pag. 108. 1850.

9) EDELMANN, CARLS Rep. 8, pag. 317. 1872.

10) FELICI, Nuov. Cim. (2) 12, pag. 115. 1874.

11) NACCARI, Nuov. Cim. (2) 11, pag. 249. 1874.

12) CROVA, Ann. chim. phys. (3) 68, pag. 440. 1863.

13) BERNSTEIN, POGG. Ann. 142, pag. 54. 1871.

Andere Messmethoden gestatten während des Stromdurchgangs zugleich die Polarisation, den Widerstand der Flüssigkeit und den Uebergangswiderstand zu messen. Zu dem Zwecke müssen die Elektroden des Zersetzungsapparates aber verschiebbar eingerichtet sein, so dass sie in grösseren oder geringeren Abstand von einander gebracht werden können.

Bei einer Methode von F. NEUMANN¹⁾ wird der Strom von einer Säule unverzweigt zuerst durch ein Galvanometer und einen Rheostaten geschickt. Dann verzweigt er sich und geht einerseits durch die Zersetzungszone und eine Windung eines Differentialgalvanometers, andererseits durch einen zweiten Rheostaten und die andere Windung und zwar in entgegengesetztem Sinne.

Die Platten der Zersetzungszone werden erst ganz zusammengeschoben und der Widerstand des entsprechenden Zweiges bestimmt. Dann werden die Platten in bestimmten Abstand gebracht. Durch den zweiten Rheostaten (Widerstand r) wird das Differentialgalvanometer auf Null gebracht und die Hauptstromstärke J gemessen. Dann ist, wenn W der Flüssigkeitswiderstand und w der etwaige Uebergangswiderstand und p die Polarisation ist

$$r - \frac{2p}{I} = W + w.$$

Werden dann die Platten auf den einfachen Abstand gebracht, aber J gleich dem früheren gemacht und ist nun der Widerstand ρ aus dem Rheostaten auszuschalten, so ist

$$\rho - \frac{2p}{I} = nW + w,$$

also

$$w = \frac{\rho - r}{n - 1}.$$

Ist w gleich Null, so ist

$$2p = I(r - w) = I\left(\frac{nr - \rho}{n + 1}\right).$$

In ähnlicher Weise kann man auch die WHEATSTONE'sche Brückencombination anwenden.

Wenn man eine Säule von constanter elektromotorischer Kraft E hat, so kann man die Polarisation in einem Voltmeter bestimmen, indem man während des Stromdurchganges die Stromstärke i und vorher den gesammten Widerstand R misst. Es ist nämlich dann, wenn p die Polarisation ist

$$p = E - iR.$$

Indess ist die Constanz von E nicht leicht zu verbürgen.

Eine Methode von F. FUCHS²⁾ gestattet auf elektrometrischem Wege die Polarisation während des Stromdurchgangs zu messen. Er wendet nämlich ausser den beiden Elektrodenplatten noch eine dritte Platte in derselben oder einer andern Flüssigkeit an und verbindet diese mit dem Elektrometer und abwechselnd die eine oder andere polarisirte Platte ebenfalls. Der Ausschlag des Elektrometers, wenn der polarisirende Strom durchgeht, abzüglich des Ausschlages ohne Strom, misst direkt die Polarisation jede der beiden Platten. Nach dieser Methode sind sehr viele Messungen angestellt worden, sie ist jedoch auch nicht einwurfsfrei.

Eine gute Kritik der verschiedenen Methoden giebt PIRANTI³⁾.

¹⁾ s. WILD, Züricher Vierteljahrsschrift 7, pag. 213. 1857.

²⁾ FUCHS, POGG. Ann. 156, pag. 158. 1875; GUIGLEMO, Riviste Scient. Industr. 13, pag. 282. 1881. Eine ähnliche Methode von BRANLY, s. Compt. rend. 14, pag. 528. 1872. S. auch STREITZ, WIED. Ann. 32, pag. 116. 1887.

³⁾ PIRANTI, WIED. Ann. 21, pag. 73. 1884.

III. Vorstellungen über das Wesen der Polarisation.

In einem galvanischen Element wird durch die Elektrolyse der Flüssigkeiten im allgemeinen die innere Energie der Substanzen, welche elektrolysiert werden, vermindert und die entstehende elektromotorische Kraft wirkt dann in der Richtung des Stromes. In einem Voltmeter dagegen wird durch die Elektrolyse die innere Energie der Substanzen vergrößert und die entstehende elektromotorische Kraft wirkt dann der Richtung des Stromes entgegen. Daraus folgt, dass die elektromotorische Kraft, welche zur Erhaltung der Elektrolyse notwendig ist, mindestens gleich sein muss — im Energiemaass ausgedrückt — der Zersetzungsenergie der Bestandtheile des Elektrolyts. Wenn jedoch die Elektrolyse erst beginnt, so treten die Ionen noch nicht frei auf, sondern lagern sich an den Elektroden ab und enthalten dann also weniger potentielle Energie, als wenn sie frei auftreten. Die Elektrolyse lässt sich daher schon mit geringeren elektromotorischen Kräften einleiten. Nimmt jedoch die Menge der Ionen zu, so wächst die potentielle Energie, weil sie nicht mehr so dicht an den Elektroden anliegen und daher wächst auch die elektromotorische Kraft der Polarisation, d. h. es ist eine grössere elektromotorische Kraft nöthig, um den Strom zu erhalten. Trotzdem wird auch durch geringe elektromotorische Kräfte ein dauernder Strom in einem Voltmeter dauernd erhalten, was eigentlich der Erhaltung der Energie widerspricht.

Eine Säule von sehr geringer elektromotorischer Kraft — unter 1·5 Daniell — könnte nach diesem Gesetze keinen dauernden Strom durch ein Voltmeter mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, weil die zur Zersetzung des Wassers nöthige Energie ca. 34000 Calorien beträgt, die im Daniell durch Auflösung des Zinks frei werdende aber nur etwa 23000 beträgt. Trotzdem zersetzt schon ein Daniell dauernd die Schwefelsäure und es entsteht Polarisation, welche wieder einen Strom, also Energie, erzeugen kann. Dieser Widerspruch löst sich nach v. HELMHOLTZ¹⁾ dadurch, dass in der verdünnten Schwefelsäure immer Luft aufgelöst ist, deren Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff der Kathode verbindet, wodurch wieder freier Sauerstoff an der Anode auftritt, der dann durch die Flüssigkeit diffundirt und sich wieder mit Wasserstoff verbindet. Diesen Vorgang nennt v. HELMHOLTZ elektrolytische Convection, und durch ihn wird der dauernde Strom in einem Voltmeter erhalten. Dasselbe findet statt, wenn die Flüssigkeit oder die Elektroden Wasserstoff enthalten. Aus thermodynamischen Betrachtungen ergab sich dann²⁾, dass die elektrolytische Zersetzung des Wassers durch um so kleinere elektromotorische Kräfte geschehen könne, je kleiner die Mengen der in der Nähe der Elektroden aufgelösten Mengen Wasserstoff und Sauerstoff seien und dass daher auch in einer ursprünglich gasfreien Flüssigkeit schon die kleinste elektromotorische Kraft einen dauernden Strom erzeugen könne. Die kleinste elektromotorische Kraft, welche sichtbar Wasser zersetzen kann, bei einem Druck des Knallgases von 10 mm ist 1·63—1·64 Volt³⁾.

Sieht man von dieser secundären Erscheinung ab, so werden bei der Untersuchung der Polarisation folgende Punkte ins Auge zu fassen sein⁴⁾:

I. Die Dichte der Ablagerung der Ionen auf den Elektroden. Diese Dichte σ hängt ab von der Anzahl der Ionen, welche sich auf der Flächeneinheit nieder-

1) v. HELMHOLTZ, POGG. Ann. 150, pag. 483. 1870.

2) v. HELMHOLTZ, Berl. Akademirede, 10. Mai 1883.

3) v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 34, pag. 744. 1888.

4) MAXWELL, Elektrizität und Magnetismus (Deutsche Ausgabe) I, pag. 406.

schlagen, sie hängt also ab von der durchgehenden Elektrizitätsmenge, bezogen auf die Flächeneinheit, also von der Grösse: Stromdichte \times Zeit.

II. Die Grösse der elektromotorischen Kraft der Polarisation p bei einer bestimmten Dichte σ . Indess wird diese elektromotorische Kraft p auch abhängen von der Beschaffenheit der Elektroden, insbesondere davon, ob sie schon vorher zur Ablagerung von Ionen gedient haben. Mit wachsendem σ wächst p bis zu einem Maximum.

III. Die Ionen bleiben nicht durchaus fest an den Elektroden haften, sondern können durch Okklusion in das Innere derselben, durch Diffusion in die Flüssigkeit geführt werden. Die Dichte σ hängt also nicht blos von der durchgehenden Elektrizitätsmenge, sondern auch von der Zerstreuung, also von der Zeit ab. Ist das Maximum der Polarisation erreicht, so schlagen sich die Ionen, wenn sie gasförmig sind, nicht mehr auf den Elektroden nieder, sondern entweichen grösstentheils in die Atmosphäre. So lange dieses Maximum nicht erreicht ist, ist die Elektrizitätsmenge q , die an eine Elektrode von der Fläche A geführt wird, welche dadurch die Dichtigkeit σ des Ions erhält,

$$q = A\sigma$$

und, wenn man von der Zerstreuung des Ions absieht, ist ebenso gross auch die Elektrizitätsmenge, welche man von der Platte zurück erhalten kann, wenn man sie einer unpolarisirten in der Flüssigkeit gegenüberstellt und sie mit dieser leitend verbindet.

In dieser Hinsicht verhält sich eine solche polarisirte Platte wie ein Condensator, da sie eben die zugeführte Elektrizitätsmengen wieder zurück liefern kann. Die Zerstreuung bei der polarisirten Zelle entspricht auch der Zerstreuung beim Condensator. Auch wenn beide Platten eines Voltameters polarisirt sind, verhalten sie sich in dieser Beziehung wie ein Condensator. Diese Anschauung ist zuerst von VARLEY¹⁾ eingeführt worden und von MAXWELL²⁾ als Analogie etwas weiter durchgeführt worden. Nicht als eine Analogie, sondern als reelle Thatsache, ist dieselbe von HERWIG³⁾ und COLLEY⁴⁾ ihren Versuchen zu Grunde gelegt und weitergeführt worden, ohne dass sie jedoch zu wesentlichen Resultaten geführt hätte⁵⁾.

WARBURG⁶⁾ machte darauf aufmerksam, dass, wenn die Elektroden sich in der Flüssigkeit auflösen, zugleich ein Concentrationsstrom entsteht und dass dieser ein Theil des Polarisationsstromes ist.

Nach dem Gesagten sind in Bezug auf die Polarisation folgende Hauptfälle zu untersuchen.

I. Das Maximum der Polarisation.

II. Polarisation durch Kräfte unterhalb des Maximums.

III. Polarisation durch äusserst dünne Schichten.

¹⁾ VARLEY, Phil. Trans. 161, pag. 129. 1872.

²⁾ MAXWELL, l. c.

³⁾ HERWIG, POGG. Ann. 159, pag. 61. 1871; WIED. Ann. 4, pag. 187. 1878; 11, pag. 661. 1880.

⁴⁾ COLLEY, WIED. Ann. 7, pag. 201. 1879.

⁵⁾ Neuere Litteratur: GUILLAUME, Arch. de Genève (3) 9, pag. 121. 1883; 10, pag. 495. 1883; LARMOR, Phil. Mag. (5) 20, pag. 422. 1885; PEDDIE, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1887/88, pag. 118.

⁶⁾ WARBURG, WIED. Ann. 38, pag. 321. 1889.

IV. Das Maximum der Polarisation.

Den Maximalwerth, welchen die Polarisation von Elektroden in verdünnter Schwefelsäure, bei denen sie sich also mit Wasserstoff und Sauerstoff beladen, annehmen kann, wurde von verschiedenen Beobachtern nach verschiedenen Methoden zu messen gesucht, wobei jedoch die erhaltenen Resultate recht wenig übereinstimmen. Dabei wurde zum Theil die Gesamtpolarisation, zum Theil wurden die Einzelpolarisationen gemessen, deren Summe die Gesamtpolarisation giebt.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate für blanke Platinplatten giebt folgende Tabelle.

Beobachter	Gesamte Polarisation	Wasserstoff Polarisation	Sauerstoff Polarisation
	1 Daniell = 1	1 Daniell = 1	1 Daniell = 1
WHEATSTONE ¹⁾ .	2·33	—	—
DANIELL ²⁾ . . .	2·58	—	—
BUFF ³⁾	2·56	—	—
SVANBERG ⁴⁾ . . .	2·14—2·44	1·15	1·16
POGGENDORFF ⁵⁾ .	2·32	1·16	1·16
BEETZ ⁶⁾	—	1·15	—
GAUGAIN ⁷⁾	1·95	1·08	0·88
RAOULT ⁸⁾	2·09	0·95	1·15
FROMME ⁹⁾	1·94—4·91	1·372	
HALLOCK ¹⁰⁾	1·95		
PIRANI ¹¹⁾	2·21—2·29		

Dieser Mangel an Uebereinstimmung liegt zum Theil an den Messungen, zum grösseren Theil aber daran, dass das Maximum der Polarisation thatsächlich abhängt

- 1) von der Concentration der Säure,
- 2) von der Grösse der Elektroden.

Eine ausführliche Untersuchungsreihe von FROMME ¹²⁾ über diese Einflüsse und zugleich über den Unterschied von blanken und platinirten Platinelektroden führte zu dem Resultat, dass die Polarisation mit der Elektrodengrösse ausserordentlich veränderlich ist und ebenso mit der Concentration der Säure. Unter verschiedenen Verhältnissen konnten Polarisationen von ca. 1·52 bis 5·5 Volt beobachtet werden, letzterer sehr hohe Werth in einer 47proc. Säure bei sehr kleiner Anode. Bei Concentrationen zwischen 0·18 und 65 $\frac{0}{100}$ und blanken Elektroden liegen die Maxima

1) WHEATSTONE, POGG. Ann. 62, pag. 521. 1844.

2) DANIELL, POGG. Ann. 60, pag. 387. 1843.

3) BUFF, POGG. Ann. 130, pag. 342. 1867.

4) SVANBERG, POGG. Ann. 73, pag. 301. 1848.

5) POGGENDORFF, POGG. Ann. 70, pag. 179. 1847.

6) BEETZ, POGG. Ann. 78, pag. 41. 1849.

7) GAUGAIN, C. R. 65, pag. 462. 1867; 41, pag. 116. 1855.

8) RAOULT, Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 365. 1864.

9) FROMME, WIED. Ann. 12, pag. 399. 1879. Weitere Arbeiten s. w. u.

10) HALLOCK, WIED. Ann. 16, pag. 56. 1882.

11) PIRANI, l. c.

12) FROMME, WIED. Ann. 33, pag. 80. 1888; 38, pag. 362. 1889; 39, pag. 187. 1890.

bei grosser Kathode und grosser Anode zwischen	1·94	und	2·43	Dan.
„ kleiner „ „ „ „ „	1·45	„	2·98	„
„ „ „ „ kleiner „ „	1·90	„	4·18	„
„ grosser „ „ „ „ „	1·89	„	4·31	„

Indess hat RICHARZ¹⁾ gegen die sehr hohen Werthe bei sehr grosser Stromdichte Einwendungen erhoben, welche sich auf die Methode von FROMME beziehen. Er zeigte nämlich, dass sich bei sehr grosser Stromdichte, also starker Gasentwicklung ein Uebergangswiderstand bildet, welcher fälschlich als Polarisation angesehen wird. Durch Versuche mit einem Pendelunterbrecher fand er, dass auch bei kleinen Elektroden die Polarisation nicht höher als 2·5 Daniell steigt.

Diese Frage wurde darauf von KOCH und WÜLLNER²⁾ ausführlich aufgenommen nach der elektrometrischen Methode in Verbindung mit galvanometrischen Messungen. Sie fanden das thatsächliche Resultat bestätigt, dass an kleinen Drahtelektroden die scheinbare Polarisation mit wachsender Stromstärke erheblich zunimmt. Diese scheinbare Polarisation besteht aber, wie RICHARZ behauptet hatte, aus einer wahren Polarisation (elektromotorischen Kraft) und einem Uebergangswiderstand. Die Polarisation selbst ist nicht abhängig von der Länge der Spitzen und fast nicht abhängig von der Concentration der Schwefelsäurelösung. Sie hat den Werth 3·79 Volt. Der Uebergangswiderstand ist unabhängig von der Stromstärke, aber abhängig von der Lösung und der Länge der Drahtelektroden.

Jedoch gelten diese Sätze nur bis zu einer gewissen Stromstärke, die von der Länge der Elektroden spitzen abhängt. Wird die elektromotorische Kraft des polarisirenden Stromes und daher die Stromstärke über diese Grenze hinaus vergrössert, so wächst plötzlich die Polarisation an der kleineren Elektrode sehr bedeutend und es wird dadurch der Strom sehr schwach, es bleibt nur ein Reststrom übrig. Diese Erscheinung, die schon von RICHARZ beobachtet wurde, wird der Stromumschlag genannt. Mit weiter wachsender primärer elektromotorischer Kraft nimmt der Reststrom nicht zu, sondern es vergrössert sich die Polarisation in demselben Maasse. Nach Auftreten des Reststromes wird die Anode rasch verzehrt, sie geräth in lebhaftes Glühen und spaltet sich zuweilen. An der Kathode zeigt sich eine in bläulich-weissem Licht leuchtende Gashülle, welche allmählich die ganze Kathode einhüllt. Jedoch bleibt die Kathode unversehrt. Auch Zinkelektroden in Zinksulfat, Kupferelektroden in Kupfersulfat zeigen ähnliche Erscheinungen.

Wenn man annimmt, dass bei der Maximalpolarisation eine dicke Wasserstoff- resp. Sauerstoffschicht die Elektroden bedeckt, so sollte man glauben, dass dieses Maximum unabhängig von der Natur der Elektroden ist. Das ist jedoch nicht der Fall. Die einzelnen Metalle haben verschiedene Werthe des Maximums. PIRANI³⁾ fand folgende Werthe für die Polarisation:

Metall H/PtO	(Calomel = 1)	Metall H/PtO	(Calomel = 1)
Pt _H /PtO	$p = 2·36$	Sn _H /PtO	$p = 2·63$
Fe _H /PtO	$p = 2·29$	Pb _H /PtO	$p = 2·70$
Cu _H /PtO	$p = 1·80; 1·90; 1·71$	Zn _H /PtO	$p = 2·80; 2·67; 2·46$
Ag _H /PtO	$p = 1·77; 1·62$	Zn amalg. _H /PtO	$p = 2·83; 2·53$
Al _H /PtO	$p = 2·66$	Cd _H /PtO	$p = 2·87; 2·55.$

1) RICHARZ, WIED. Ann. 39, pag. 67. 1890.

2) KOCH und WÜLLNER, POGG. Ann. 45, pag. 475. 1892.

3) PIRANI, WIED. Ann. 21, pag. 69. 1884.

Die Maximalpolarisation durch Wasserstoff und Sauerstoff verschiedener Metalle in Schwefelsäure oder andern Substanzen ist vielfach gemessen worden, wobei theils die Polarisation jeder Platte für sich, theils die Polarisation der beiden Platten bestimmt wurden. Die erhaltenen Resultate mit den etwaigen Eigenthümlichkeiten, die sich bei den einzelnen Metallen zeigen, sind im folgenden alphabetisch zusammengestellt, mit Ausnahme der Polarisation an Platinelektroden, die schon oben behandelt wurden.

Aluminium.

Die Polarisation eines Voltameters mit Aluminiumplatten $Al_0 - Al_H$ ist nach TAIT¹⁾ 1.09 — 5.20 und ändert sich sehr rasch

BEETZ²⁾ hat die Polarisation des Aluminiums ausführlich untersucht und fand die Wasserstoffpolarisation ziemlich gering = 0.47 *D* im Maximum, während die Sauerstoffpolarisation Werthe über 5 Daniell erreicht und sehr rasch veränderlich ist.

Eine ausführliche Untersuchung hat auch F. STREINTZ³⁾ angestellt. Seine Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

STREINTZ⁴⁾ schreibt der schlecht leitenden Schicht an der Anode concentrische Wirkungen zu.

Polarisirende Kraft	Al + O/Al	Al + Al + H	Polarisirende Kraft	Al + O/Al	Al + Al + H
1.1 Volt	0.79	0.02	7.7 „	5.21	0.10
2.2 „	1.60	0.03	9.9 „	6.40	0.08
3.3 „	2.40	0.07	12.1 „	7.42	0.08
4.4 „	3.10	0.22	19.2 „	13.52	0.20
5.5 „	4.17	0.15	28.8 „	17.00	0.15

Blei.

Viele technische Versuche über Bleipolarisation sind wegen der Akkumulatorenkonstruktionen angestellt worden. S. auch STREINTZ und AULINGER⁵⁾.

Eisen.

Die Polarisation.

$Pt_0 - Fe_H$	ist nach TAIT ⁶⁾	2.16 <i>D</i>
$Fe_0 - Pt_H$	„ „ „	0
$Fe_0 - Fe_H$	„ „ „	0

Eisendrähte in verdünnter Schwefelsäure zeigen zunächst normale Polarisation, der mit Sauerstoff beladene Draht wird negativ. Bei längerem Schluss der polarisirenden Kette wird die Polarisation anormal, der mit Sauerstoff beladene Draht wird positiv. Bei noch längerem Schluss wird die Polarisation wieder normal, der Eisendraht erscheint aber ganz blank metallisch⁷⁾. Man nennt die Erscheinung, die der Draht jetzt bietet, Passivität des Eisens. Der Name kommt daher, dass ein solcher passiver Eisendraht nicht im Stande ist, aus Kupfervitriol-lösung das Kupfer abzuscheiden⁸⁾.

¹⁾ TAIT, Phil. Mag. (4) 3, pag. 243. 1869.

²⁾ BEETZ, POGG. Ann. 156, pag. 456. 1873; s. a. KRIEG, EXNER's Rep. 21, pag. 805. 1885.

³⁾ STREINTZ, WIED. Ann. 32, pag. 125. 1887.

⁴⁾ STREINTZ, WIED. Ann. 34, pag. 751. 1888.

⁵⁾ STREINTZ und AULINGER, WIED. Ann. 27, pag. 178. 1886.

⁶⁾ TAIT, Phil. Mag (4) 38, pag. 243. 1869.

⁷⁾ BEETZ, POGG. Ann. 13, pag. 415. 1844.

⁸⁾ Ueber andere Mittel, Eisen passiv zu machen und über weitere Eigenschaften des passiven Eisens s. WIEDEMANN, Elektrizität II., pag. 810 ff.

Gold.

Für die Wasserstoffpolarisation auf Gold fand **RAOULT**¹⁾ 0.99 *D*.

Für die Sauerstoffpolarisation desselben fand er 1.20 *D*.

FROMME²⁾ fand für Au_H 1.359 *D*.

Die Einzelpolarisationen sind von **FROMME** (l. c.) und **F. STREINTZ**³⁾ gemessen worden. Letzterer fand

Polarisirende Kraft in Volt	Au+O/Au	Au/Au + H	Polarisirende Kraft in Volt	Au+O/Au	Au/Au + H
1.08	0.78	0.30	3.30	1.22	0.95
2.22	1.25	0.82	5.5	1.16	0.44

Kohle.

Für die Sauerstoffpolarisation der Kohle fand **RAOULT**⁴⁾ den Werth 1.10 *D*.

Für die Wasserstoffpolarisation der Kohle fand **FROMME**⁵⁾ den Werth 1.193 *D*.

BEEZ⁶⁾ fand für C_H/C den Wert 1.09 *D*.

„ „ „ C/C_0 „ „ 1.05 *D*.

HALLOCK⁷⁾ fand C_H/C_0 1.93 bei Z_{14} .

Kupfer.

Für Kupferplatten in Schwefelsäure fand **SVANBERG**⁸⁾ das Maximum der Polarisation

bei blanker Oberfläche 0.79 *D*.

„ körniger „ 0.52 *D*.

BUFF⁹⁾ fand für

Kupferplatten in Kupfersulfat das Maximum zu 0.523 *D*.

RAOULT¹⁰⁾ fand die Wasserstoffpolarisation auf Kupfer = 0.42 *D*.

FROMME¹¹⁾ fand die Wasserstoffpolarisation des Kupfers viel geringer, nämlich 0.033 *D*.

Palladium.

Die Polarisation

$PtO - Pd_H$ ist nach **TAIT**¹²⁾ 1.50—1.81 *D*.

$PdO - Pt_H$ „ „ „ 1.60—1.91 *D*.

BEEZ¹³⁾ fand die Wasserstoffpolarisation des Palladiums 0.59 *D*.

Die Sauerstoffpolarisation fand er zu 1.83—1.87. **PARNELL**¹⁴⁾ fand für PdO 0.73 *D*.

Die Einzelpolarisationen sind von **FROMME** (l. c.) und **STREINTZ**¹⁵⁾ gemessen worden. Letzterer fand

¹⁾ **RAOULT**, Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 365. 1864.

²⁾ **FROMME**, WIED. Ann. 12, pag. 399. 1881.

³⁾ **F. STREINTZ**, WIED. Ann. 33, pag. 467. 1888.

⁴⁾ **RAOULT**, Ann. chim. phys. (4) 2 pag. 365. 1864.

⁵⁾ **FROMME**, WIED. Ann. 12, pag. 399. 1881.

⁶⁾ **BEEZ**, WIED. Ann. 5, pag. 1. 1878.

⁷⁾ **HALLOCK**, WIED. Ann. 16, pag. 74. 1882.

⁸⁾ **SVANBERG**, POGG. Ann. 73, pag. 304. 1844.

⁹⁾ **BUFF**, POGG. Ann. 73, pag. 497. 1848.

¹⁰⁾ **RAOULT**, Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 368. 1864.

¹¹⁾ **FROMME**, WIED. Ann. 12, pag. 399. 1881.

¹²⁾ **TAIT**, Phil. Mag. (4) 38, pag. 243. 1869.

¹³⁾ **BEEZ**, WIED. Ann. 5, pag. 1. 1878.

¹⁴⁾ **PARNELL**, Phil. Mag. (4) 39, pag. 52. 1869.

¹⁵⁾ **F. STREINTZ**, WIED. Ann. 33, pag. 470. 1888.

Polarisirende Kraft in Volt.	Pd + O/Pd	Pd/Pd + H
1·10	0·78	0·32
2·30	1·10	0·78

Polarisirende Kraft in Volt.	Pd + O/Pd	Pd/Pd + H
3·3	1·36	0·76
5·5	1·04	0·78

Platin.

Viele Angaben über das Platin sind in obigem enthalten. Es seien daher hier nur die Zahlen von STREINTZ¹⁾ für die Einzelpolarisationen bei verschiedenen polarisirenden Kräften angegeben.

Polarisirende Kraft in Volt.	Pt + O/Pt	Pt/Pt + H
1·12	0·65	0·47
2·2	1·02	0·90
3·3	1·03	0·90

Polarisirende Kraft in Volt.	Pt + O/Pt	Pt/Pt + H
4·4	1·00	0·90
7·7	0·95	0·93

Quecksilber.

Für die Wasserstoffpolarisation auf Quecksilber fand RAOULT²⁾ den Werth 1·09 *D*.

Die Wasserstoffpolarisation sowohl wie die Sauerstoffpolarisation des Quecksilbers in Elektrolyten ändern die Capillarspannung des Quecksilbers gegen den Elektrolyten und bringen dadurch Formänderungen resp. Bewegungen des Quecksilbers hervor. Die Aenderung der Capillarspannung mit wachsender Beladung der Oberfläche ist von LIPPMANN³⁾, QUINCKE⁴⁾, GRAETZ⁵⁾, KÖNIG⁶⁾, OSTWALD⁷⁾, PASCHEN⁸⁾ und anderen untersucht worden. LIPPMANN hat die Untersuchung wesentlich auf verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyten beschränkt, während KÖNIG sie an ClH, NO₃H, MgSO₄, Na₂SO₄, ClNa, ZnSO₄, NOH, und PASCHEN sie noch auf andere Elektrolyte erstreckte. Die Erscheinung ist von LIPPMANN zur Construction seines Capillarelektrometers benutzt worden, während v. HELMHOLTZ⁹⁾ sie durch die Bildung von elektrischen Doppelschichten (also durch eine Condensatorwirkung) erklärte und eine Reihe von theoretischen Folgerungen aus ihr gezogen hat, die zu der Methode der Tropfelektroden (s. Elektromotorische Kraft) geführt haben. WARBURG¹⁰⁾ führt dieselbe Erscheinung auf einen Leitungsstrom in Verbindung mit einem Concentrationsstrom zurück.

Die Polarisation bei verschieden grossen polarisirenden Kräften hat F. STREINTZ¹¹⁾ gemessen. Es ergab sich

1) STREINTZ, l. c., pag. 473.

2) RAOULT, Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 365. 1864.

3) LIPPMANN, POGG. Ann. 149, pag. 547. 1873; Ann. chim. phys. (3) 5, pag. 494. 1875.

4) QUINCKE, POGG. Ann. 153, pag. 189. 1874; u. LIPPMANN, WIED. Ann. 11, pag. 320. 1888.

5) GRAETZ, Beibl. 3, pag. 633. 1879.

6) KÖNIG, WIED. Ann. 17, pag. 1. 1880.

7) OSTWALD, Ostw. Zeitschr. 1, pag. 589. 1887.

8) PASCHEN, WIED. Ann. 30, pag. 43. 1890. Vergl. Tropfelektroden.

9) HELMHOLTZ, Wissensch. Abh. 1, pag. 925. 1882; GARBE, Compt. rend. 99, pag. 120. 1884; LIPPMANN, Compt. rend. 95, pag. 686. 1882; DUHEM, Compt. rend. 104, pag. 34. 1887; VASCHY, Compt. rend. 104, pag. 64. 1887; LARMOR, Phil. Mag. (8) 20, pag. 426. 1885.

10) WARBURG, WIED. Ann. 41, pag. 1. 1890.

11) F. STREINTZ, WIED. Ann. 33, pag. 465. 1882.

Polarisirende Kraft in Volt.	Hg+O/Hg	Hg/Hg + H	Polarisirende Kraft in Volt.	Hg+O/Hg	Hg/Hg + H
1·1	0·20	0·91	4·4	0·90	1·45
2·2	0·43	1·40	5·5	0·73	1·43
3·3	0·46	1·45			

Silber.

Für die Wasserstoffpolarisation des Silbers fand FROMME¹⁾ den Werth 1·055 *D*.
F. STREINTZ²⁾ fand bei verschiedenen polarisirenden Kräften (in Volts) folgende Polarisationen

Polarisirende Kraft in Volt.	Ag+O/Ag	Ag/Ag + H	Polarisirende Kraft in Volt.	Ag+O/Ag	Ag/Ag + H
1·1	0·17	0·53	5·5	1·36	0·78
2·2	0·19	0·96	7·7	1·44	0·68
3·3	1·26	0·84	9·9	1·37	0·96

Zink.

Bei Zinkplatten fand POGGENDORFF³⁾ das Maximum der Wasserstoffpolarisation = 0·37 *D*.

Für amalgamirte Zinkplatten fand BUFF⁴⁾ das Maximum der Wasserstoffpolarisation

in verdünnter Schwefelsäure 0·202 *D*.
in Zinksulfatlösung 0·109 *D*.

Polarisation durch Chlor, Brom, Jod und andere Substanzen.
Polarisation in geschmolzenen Salzen.

Die Polarisation durch Chlor, Brom etc. wurde zuerst von LENZ und SAWELJEFF⁵⁾ bestimmt, jedoch mit unreinen Substanzen. BEETZ⁶⁾ wandte reine Substanzen an und fand folgende Zahlen

1) Zwei Platinplatten in concentrirter Salzsäure

$$Pt_H + Pt_{Cl} = 1·33.$$

Platin (negativ) in Salzsäure, Zink (positiv) in Schwefelsäure

$$Pt_H = 0·87$$

$$\text{also } Pt_{Cl} = 0·46$$

2) Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in HCl

$$Pt_{Cl} = 0·48$$

3) Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in $NaCl$ lösung

$$Pt_{Cl} = 0·50$$

4) Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in KCl lösung

$$Pt_{Cl} = 0·52$$

5) Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in BrK oder $BrNa$

$$Pt_{Br} = 0·33$$

6) Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in JKl lösung

$$Pt_J = 0·171$$

1) FROMME, WIED. Ann. 12, pag. 399. 1881.

2) F. STREINTZ, WIED. Ann. 32, pag. 128. 1888.

3) POGGENDORFF, POGG. Ann. 67, pag. 532. 1846.

4) BUFF, POGG. Ann. 73, pag. 497. 1848.

5) LENZ u. SAWELJEFF, POGG. Ann. 67, pag. 493. 1846.

6) BEETZ, POGG. Ann. 90, pag. 42. 1853.

Andere Lösungen haben HALLOK¹⁾ und JAHN²⁾ untersucht.

Die Polarisation in festen oder geschmolzenen Substanzen, statt in Lösungen, ist zum ersten Mal von BUFF³⁾ beim Glase gezeigt worden, welcher an Quecksilberelektroden bei folgenden Temperaturen folgende Polarisationen fand:

Temperatur	205°	250°	350°
Polarisation	4.04	2.124	0.659 Volt.

Aehnliche Versuche sind von BEETZ⁴⁾ angestellt worden. Die grosse Schwächung des Stromes beim Durchgang durch Glas rührt, wie WARBURG⁵⁾ zeigte, nicht von der Polarisation, sondern von einem sehr grossen Uebergangswiderstand her.

In geschmolzenen Salzen hat POINCARÉ⁶⁾ Untersuchungen angestellt. Silberdrähte in geschmolzenem salpetersauren Natron haben bei 330° das Maximum der Polarisation von 0.33 Volts, die Polarisation nimmt dann ab, ist bei 440° nur noch 0.1 Volt und bei der Zersetzungstemperatur des Salzes (470°) nahe Null.

Aehnliche Resultate ergaben sich in KNO₃, NH₄NO₃, KClO₃ und NaClO₃. Bei Golddrähten sind die Resultate nicht so regelmässig.

V. Polarisation durch Kräfte unterhalb des Maximums.

So lange die zur Elektrolyse angewendete Säule eine geringere elektromotorische Kraft hat, als das Maximum der Polarisation, so lange kann die Polarisation höchstens gleich der elektromotorischen Kraft der Säule werden. In der That ist bei geringen elektromotorischen Kräften die Polarisation gleich dieser elektromotorischen Kraft, oder wenigstens ihr nahezu gleich. Dies ist von CROVA⁷⁾ und EXNER⁸⁾ bewiesen worden. So lange diese Gleichheit existirt, geht kein Strom durch die Leitung, oder nur ein sehr schwacher Strom, es werden auch keine Gasblasen entwickelt. Wenn aber auch schon ein messbarer Strom durch die Säule geht, wächst die Polarisation noch weiter an bis zum Maximum, und zwar lässt sich diese Zunahme durch eine Exponentialfunction darstellen. POGGENDORFF⁹⁾ wandte bei seinen Versuchen 2 GROVE'sche Elemente an und maass die Stromstärke und die elektromotorische Kraft in bestimmten Einheiten. Reducirt man seine Angaben auf Volt und Ampère, indem man die elektromotorische Kraft jedes seiner GROVE'schen Elemente = 1.9 Volt setzt, so erhält man

<i>I</i> (Ampère)	<i>p</i> (Volt)	<i>I</i> (Ampère)	<i>p</i> (Volt)
1.270	2.293	0.276	2.185
1.075	2.294	0.150	2.139
0.757	2.274	0.076	2.070
0.478	2.235		

Diese Versuche und ähnliche von CROVA¹⁰⁾ und LENZ¹¹⁾ lassen sich durch die Formel darstellen

$$p = A - Be^{-\alpha I}.$$

1) HALLOK, WIED. Ann. 16, pag. 73. 1882.

2) JAHN, WIED. Ann. 28, pag. 498. 1846.

3) BUFF, Ann. Chemie u. Pharm. 90, pag. 264. 1854.

4) BEETZ, POGG. Ann. 92, pag. 432. 1854.

5) WARBURG, WIED. Ann. 21, pag. 622. 1884.

6) POINCARÉ Compt. rend. 110, pag. 920. 1890.

7) CROVA, Ann. chim. phys. (3) 68, pag. 413. 1863.

8) EXNER, WIED. Ann. 5, pag. 338, 1878; 6, pag. 388. 1879.

9) POGGENDORFF, POGG. Ann. 67, pag. 531. 1864.

10) CROVA, Ann. chim. phys. (3), 68, pag. 413. 1863.

11) LENZ, POGG. Ann. 59, pag. 200. 1843.

Darin ist A etwa = 2.70 Volt, B ca. = 0.3 Volt. Für $J = 0$ ist $p = A - B$ gleich etwa 2.4 Volt. Von da an beginnt also erst ein messbarer Strom. Mit wachsender Stromstärke nimmt die Polarisation noch weiter zu, bis sie mit 2.70 Volt etwa ihr Maximum erreicht.

Die Polarisation ist ferner bei gleicher Stromstärke auch von der Grösse der Elektroden abhängig. Je kleiner die Oberfläche der Elektrode ist, desto grösser ist bei gleichem J die Polarisation¹⁾. Daraus folgt, dass die Polarisation von der Dichtigkeit des polarisirenden Stromes abhängt und mit wachsender Dichtigkeit sich einem Maximum nähert.

Ist O die Oberfläche der Elektroden, J die Stromstärke und setzt man $\frac{J}{O} = \sigma$, so folgt aus dem CROVA'schen Gesetz

$$p = A - Be^{-\beta\sigma}.$$

Da nun die Dichtigkeit des Stromes σ auch proportional der Dicke der an den Elektroden abgelagerten Schicht δ ist, so folgt

$$p = A - Be^{-\gamma\delta}.$$

Die Dicke der abgelagerten Schicht hängt aber nicht nur von Stromstärke und Oberfläche, sondern auch von der Dauer des Stromdurchgangs ab. Es muss also die Polarisation auch von dieser Dauer abhängen.

Die Dicke der Schicht kann man, bei sehr kurz dauernden Strömen, bei denen Diffusion etc. keine Rolle spielen, gleich der hindurchgehenden Elektrizitätsmenge q , dividirt durch die Oberfläche der Elektroden setzen. BARTOLI²⁾, der die bei kurz dauerndem Strom auftretende Polarisation maass, stellte seine Resultate durch die der obigen ähnliche Formel

$$p = A \left(1 - 10^{-\alpha \frac{q}{s}} \right),$$

und fand bei Platten aus Platin, Gold, Palladium, Graphit in verschiedenen Flüssigkeiten folgende Werthe:

	A in Daniells	α		A in Daniells	α
H ₂ SO ₄ (verdünnt) .	2.00	8.33	HCl	1.30	12.90
H ₂ SO ₄ (concentrirt)	2.50	6.64	HBr	0.942	17.10
NH ₃	1.97	8.37	HI	0.578	26.46

Mit wachsender Temperatur nimmt A ab, α zu; es ist nämlich in concentrirter Schwefelsäure

$t = 5^\circ$	122°	200°	250°	
$A = 2.5$	1.667	1.111	1.009	D
$\alpha = 614$	9.77	15.10	15.90.	

Die elektromotorische Kraft der Polarisation zweier Platten eines Voltameters ist die Summe der Polarisationen der einzelnen Platten wie zuerst LENZ, dann ausführlich BEETZ bewiesen haben. Die mit O beladene Platte hat gegen eine neutrale eine bestimmte Potentialdifferenz, die mit H beladene ebenso, die Summe der beiden Potentialdifferenzen ist gleich der Polarisation des Voltameters. Und zwar ist es ganz gleich, ob der mit O oder H polarisirten Platinplatte eine andere Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure, oder eine Zinkplatte in Zinkvitriollösung, oder eine Kupferplatte in Kupfervitriollösung, oder eine Silberplatte in Silbernitratlösung gegenübersteht. Die mit O beladene Platte Pt₀ hat stets

¹⁾ LENZ, ibidem.

²⁾ BARTOLI, N. Cim. 7, pag. 234. 1880.

dieselbe Potentialdifferenz gegen eine neutrale Platinplatte, die mit H beladene Pt_H ebenfalls. Dies ist von BEETZ¹⁾ nach der Methode von FUCHS bewiesen worden.

Es ergaben sich z. B. für die Potentialdifferenz von Pt gegen Pt_0 folgende Werthe,

wenn die andere Platte war Zn in $ZnSO_4$, so war $Pt/Pt_0 = 1.03$

wenn die andere Platte war Cu in $CuSO_4$, so war $Pt/Pt_0 = 1.08$,

Bei anderer Stromstärke war

wenn die andere Platte war Zn in $ZnSO_4$, so war $Pt/Pt_0 = 0.98$,

wenn die andere Platte war Pt in H_2SO_4 , so war $Pt/Pt_0 = 0.98$.

Ebenso war bei einem Versuch die Potentialdifferenz

$Pt/Pt_H = -0.86$, wenn die andere Platte Zn in $ZnSO_4$ war,

$= -0.86$, wenn die andere Platte Cu in $CuSO_4$ war,

oder bei anderer Stromstärke

$Pt/Pt_H = -0.85$, wenn die andere Platte Zn in $ZnSO_4$ war,

$= -0.82$, wenn die andere Platte Ag in $AgNO_3$ war.

Unter gleichen Umständen ist also die Polarisation jeder Platte für sich unabhängig von der andern Platte und die algebraische Summe der beiden Polarisationen ist die Polarisation des Voltameters.

Dies ist von BEETZ auch direkt bewiesen worden, indem er die Einzelpolarisationen und die Gesamtpolarisation nach der FUCHS'schen Methode maass.

In der folgenden Tabelle enthält die Spalte

»Elektroden« die Angabe der Platten, Drähte oder Stäbe, welche in zwei Gefässe e und e_1 eintauchten, die mit einander verbunden waren,

»Flüssigkeit« die in e und e_1 enthaltene Flüssigkeit, und zwar entweder $H_2SO_4(\frac{1}{20})$ oder $HCl(\frac{1}{10})$,

»Stromquelle« die Angabe des zersetzenden Elements,

» a « die elektromotorische Kraft desselben ($1D = 1$),

» β « giebt die Polarisationen an, welche stattgefunden haben

» e « und » e_1 « die Potentialdifferenzen der beiden Platten gegen einen Zinkstab in $ZnSO_4$,

a_1 die Differenz $e - e_1$, welche gleich a sein muss.

Elektroden	Flüssigkeit	Stromquelle	a	β	e	e_1	a_1
Kohlenstäbe	HCl	1 Daniell	1.00	Cl/CH	0.44	- 8.56	1.00
„	„	„	1.00	„	1.65	+ 0.16	0.99
„	„	„	1.00	„	0.65	- 0.35	1.00
„	„	„	1.00	„	0.35	- 0.64	0.99
„	„	1 Grove	1.64	„	1.90	0.31	1.59
„	H_2SO_4	1 Daniell	1.00	CO/CH	1.77	0.80	0.97
Platinplatte	„	„	1.00	Pt_0/Pt_H	1.99	1.00	0.99
„	„	1 Grove	1.67	„	2.16	0.52	1.64
Wollestäbe	„	1 Daniell	1.00	„	2.61	1.04	0.97
Drähte	„	„	„	„	„	„	„
„	„	1 Grove	1.69	„	2.31	0.71	1.60
Platinplatte	„	„	1.69	„	1.29	- 0.34	1.63

Der Verlauf der Polarisation an den beiden Elektroden ist bei kleinen

¹⁾ BEETZ, WIED. Ann. 10, pag. 348. 1880; EXNER, 12, pag. 280. 1881; BEETZ, WIED. Ann. 12, pag. 290. 1881.

elektromotorischen Kräften ausführlich von FROMME¹⁾ und STREINTZ²⁾ untersucht worden und zwar bei Elektroden aus Platin, Gold, Palladium. Der allgemeine Verlauf der Polarisation war bei diesen drei Metallen derselbe. Die Erscheinungen lassen sich nach FROMME dadurch erklären, dass 1) bei allen, auch den schwächsten, angewendeten elektromotorischen Kräften der Elektrolyt in *H* und *O* zerlegt wird und dass 2) die Gase in die eine Elektrode oder in beide Elektroden eindringen. Die Polarisation ist nie der polarisirenden Kraft ganz gleich, sondern um so geringer, je grösser der Gesamtwiderstand der Schliessung ist. Während einer continuirlich fortgesetzten Polarisirung nimmt die Sauerstoffpolarisation zu, die Wasserstoffpolarisation ab. Das letztere durch Okklusion der *H* in der Elektrode.

Das erste Auftreten von Gasbläschen wurde bei folgenden elektromotorischen Kräften — in Daniells — beobachtet.

Voltmeter	Elektroden	Pt	Au	Pd
		Dick = 0.02 cm	Dick = 0.01 cm	Dick = 0.005 cm
luftleer . . .	Anode	2.6	> 2.1	1.4
	Kathode	2.2	1.8	> 2.1
lufthaltig . .	Anode	> 2.4	> 2.2	1.6
	Kathode	2.4	2.2	2.0

VI. Elektromotorische Kraft sehr dünner Schichten.

Ausser dem Maximum der Polarisation ist von besonderer Bedeutung die Polarisation durch sehr dünne Gasschichten. Auch sehr dünne Schichten erzeugen bereits eine merkliche Polarisation, welche aber natürlich weit unter dem Maximum liegt.

Lässt man durch eine Leydener Flasche begrenzte kleine Elektrizitätsmengen durch ein Voltmeter gehen, so wächst die Polarisation nahezu proportional (etwas stärker) als die zugeführten Elektrizitätsmengen³⁾. Ebenso kann man sehr kleine Elektrizitätsmengen bei constanten Strömen anwenden, wenn man diese nur sehr kurze Zeit wirken lässt. So fand EDLUND⁴⁾, dass bei einem Stromdurchgang von $\frac{1}{30}$ Sekunde (bei einer polarisirenden Kraft von 3 Daniell) ein Voltmeter mit Platinplatten etwa $\frac{1}{4}$ seiner Maximalpolarisation erreicht. Es ergaben sich nämlich bei einem Stromdurchgang von $\frac{1}{30}$ Sekunde die Polarisationen ρ in Daniells von

Pt-platten in H ₂ SO ₄ (verdünnt)	$\rho = 0.57 D,$
Cu-platten in H ₂ SO ₄ „	$\rho = 0.36 D,$
Zn-platten in H ₂ SO ₄ „	$\rho = 0.24 D,$
Pt-platten in HNO ₃ „	$\rho = 1.41 D,$
Cu-platten in HNO ₃ „	$\rho = 0.62 D,$
Cu-platten in NaCl-Lösung (conc.)	$\rho = 0.24 D,$
Zn-platten in NaCl-Lösung „	$\rho = 0.16 D.$

F. KOHLRAUSCH⁵⁾ wandte zu solchen Untersuchungen Wechselströme an

1) FROMME, WIED. Ann. 21, pag. 497. 1886; 30, pag. 77, 320, 503. 1887.

2) STREINTZ, WIED. Ann. 33, pag. 472. 1888.

3) HENRICI, POGG. Ann. 46, pag. 112. 1838; BECQUEREL, Compt. rend. 22, pag. 381. 1846; BUFF, Ann. Chem. Pharm. 96, pag. 257. 1855.

4) EDLUND, POGG. Ann. 85, pag. 209. 1852.

5) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 148, pag. 143. 1873.

von solch geringer Stärke, dass Gasblasen nicht sichtbar wurden. Aus den Messungen mit dem Elektrodynamometer ergab sich, dass bis zu einer Beladung eines mm^2 der Elektrode mit der $1 \cdot 10^{-12}$ *gr H* oder $8 \cdot 10^{-13}$ *gr O* die Polarisation der Beladung proportional bleibt. Durch $15 \cdot 10^{-12}$ *gr H* oder $120 \cdot 10^{-12}$ *gr O* pro Quadratmillimeter wird eine Polarisation gleich 1 Daniell hervorgebracht. Nimmt man die Dichtigkeit dieser Gasschichten als gleich der normalen Dichtigkeit an, so entsprechen die angeführten Gasmengen, die ein Daniell hervorbringen, einer Dicke von $0 \cdot 0000008$ *cm*. Fasst man das polarisirte Voltmeter als einen Condensator auf, so ist seine Capacität (Elektricitätsmenge dividirt durch Potentialdifferenz) nach diesen Versuchen = $0 \cdot 129$ Mikrofarad¹⁾.

BLONDLOT²⁾ zeigte, dass die Ladung q eines Voltmeters sich in den ersten Zeiten darstellen lasse durch $q = a + bt$, worin also a die wahre Ladung zur Zeit Null wäre, während bt die Verluste angäbe. Wendet man verschiedene elektromotorische Kräfte p an, so erhält man für jede einen bestimmten Werth a , kann also die Beziehung zwischen p und a durch eine Curve darstellen. Das ist von BLONDLOT für H_2SO_4 , KOH , CNO_3 geschehen. Das Verhältniss $\frac{da}{dp}$, also das Verhältniss der Zunahme der Ladung zur Zunahme der elektromotorischen Kraft nennt BLONDLOT die Capacität der betreffenden Elektrode. Dieselbe ist nicht constant, sondern abhängig von p . Die Capacität für unendlich kleine elektromotorische Kraft, also den Punkt der Curve für $\frac{da}{dp}$ bei $p = 0$ nennt er die Initialcapacität. Die Initialcapacitäten sind für gleich grosse Elektroden dieselben, ob sie nun als Anoden oder als Kathoden dienen, aber in verschiedenen Flüssigkeiten verschieden. Die Initialcapacität eines Voltmeters mit zwei gleich grossen Pt-Elektroden in verdünnter Schwefelsäure ist $0 \cdot 0388$ Mikrofarad.

Die Polarisation von Platinplatten durch sehr geringe Mengen von Chlor und Wasserstoff ist von MACALUSO³⁾ untersucht worden, doch zerfallen die Resultate in so viel Einzelheiten, dass auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss.

VII. Einfluss verschiedener Umstände auf die Polarisation und Begleiterscheinungen der Polarisation.

1) Alles was die angelagerte Schicht der Ionen in ihrer Dichte beeinflusst, beeinflusst auch die Polarisation. Zunächst die Diffusion der Ionen in die Flüssigkeit.

2) Das Eindringen der Gase in die Elektrodenplatten. Dieses geht ange-nähert nach dem Gesetz der Wärmeleitung vor sich⁴⁾. Der Wasserstoff kann sogar durch eine Platinplatte hindurchwandern und auf der entgegengesetzten Seite Polarisation hervorbringen und zwar schon in kurzer Zeit⁵⁾.

3) Verminderung des Druckes im Voltmeter hat keinen deutlichen Einfluss⁶⁾.

4) Erschütterungen der Elektroden erzeugen Verminderung der Polarisation⁷⁾.

1) WIEDEMANN, Elektricität II, pag. 150; PILTSCHIKOFF, Compt. rend. 108, pag. 614, 898. 1889.

2) BLONDLOT, Compt. rend. 89, pag. 148. 1879; Beibl. 5, pag. 532.

3) MACALUSO, Sächs. Ber. 1873, pag. 301.

4) WITOWSKI, WIED. Ann. 11, pag. 759. 1880.

5) v. HELMHOLTZ, POGG. Ann. 159, pag. 416. 1876.

6) DE LA RIVE, Compt. rend. 11, pag. 772. 1843; POGGENDORFF, POGG. Ann. 61, pag. 620. 1844; CROVA, Ann. chim. phys. (3) 68, pag. 435. 1863.

7) VORSELLEMAN DE HEER, POGG. Ann. 49, pag. 109. 1840; v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 11, pag. 737. 1880.

5) Erhöhung der Temperatur erzeugt eine Verminderung der Polarisation und zwar bei beiden Elektroden¹⁾.

6) Durch die Ablagerung der Gase an den Grenzflächen wird die Capillarconstante nicht nur von Quecksilber gegen Elektrolyte, sondern auch von Elektrolyten gegen einander geändert²⁾.

7) Die Reibung von Glas oder Papier auf elektrolytisch beladenem Platin wird geringer und zwar gleichgültig, ob das Platin mit *H* oder *O* beladen ist³⁾. Dies wurde zuerst von EDISON beobachtet.

8) Platinelektroden werden durch die Beladung mit den Gasen deformirt⁴⁾.

GRAETZ.

Die Accumulatoren.

1) Herstellung der Accumulatoren.

Ein jedes polarisirtes Voltmeter ist im Stande, dadurch, dass man seine Elektroden verbindet, einen galvanischen Strom zu liefern und zwar so lange, bis durch diesen Strom die vorher vorhandene Polarisation der Elektroden verschwunden ist. Die elektrische Energie, die zur Elektrolyse der Flüssigkeit des Voltmeters verwendet wurde, ist als potentielle chemische Energie aufgespeichert an den Elektroden und wird durch Schliessung des Stromkreises wieder in elektrische Energie verwandelt. Daraus ergibt sich nothwendig, dass die gesammte Energie, welche der Polarisationsstrom enthält, kleiner (oder höchstens gleich) sein muss der gesammten Energie, welche durch den ladenden Strom in das Voltmeter gebracht wurde. Ein polarisirtes Voltmeter ist daher ein Apparat, welcher eine gewisse Menge elektrische Energie in sich aufnehmen, sie in Form von potentieller chemischer Energie in sich aufgespeichert halten und sie dann zum Theil oder ganz in Form von elektrischer Energie wieder abgeben kann. Deshalb nennt man diejenigen polarisirten Voltmeter, welche diese Aufspeicherung in praktischer und verwendbarer Weise gestatten, Accumulatoren. Nachdem schon früher von RITTER, DANIELL und POGGENDORFF solche Accumulatoren oder Polarisationsbatterien, auch secundäre Elemente genannt, construiert waren, bei welchen die Polarisation durch Abscheidung von Gasen entstand, zeigte GASTON PLANTÉ⁵⁾ in einer Reihe von Untersuchungen, die vom Jahre 1859 bis zum Jahre 1879 sich erstreckten und die er nachher in dem unten citirten Werke zusammengefasst hat, dass von allen Metallen sich das Blei am besten zur Herstellung eines solchen Accumulators eigne. Er untersuchte Elektroden aus Kupfer, Silber, Zinn, Blei, Aluminium, Eisen, Zink, Gold, Platin und

¹⁾ POGGENDORFF, POGG. Ann. 61, pag. 619. 1844; 70, pag. 198. 1847; ROBINSON, Trans. Jr. Ac. 21, pag. 297. 1848; BEETZ, POGG. Ann. 79, pag. 109. 1850; CROVA, l. c. W. SCHMIDT, POGG. Ann. 107, pag. 561. 1859; HERWIG, WIED. Ann. 11, pag. 661. 1880; DRAPER, Phil. Mag. (5) 25, pag. 481. 1888.

²⁾ KROUCHKOLL, Compt. rend. 96, pag. 1725. 1883.

³⁾ KOCH, WIED. Ann. 8, pag. 92. 1879; WAITZ, WIED. Ann. 20, pag. 285. 1883; ARONS, WIED. Ann. 41, pag. 473. 1890; KOCH, WIED. Ann. 42, pag. 77. 1891. KROUCHKOLL, Compt. rend. 95, pag. 171. 1892.

⁴⁾ GOUV, Compt. rend. 96, pag. 1495. 1883; VOLTA, Riv. scient. industr. 15, pag. 284. 1883.

⁵⁾ GASTON PLANTÉ, Recherches sur l'électricité, deutsche Ausgabe von WALLENTIN, 1886.