Über die Abhängigkeit der Polarisation von Platinelektroden von der Temperatur

Fritz Erben.

Aus dem physikalisch-chemischen Institute der Universität in Wien.

(Mit 13 Textfiguren.)

Den Einfluss der Temperatur auf die galvanische Polarisation in einer Zersetzungszelle hat zuerst Poggendorf¹ untersucht, indem er den durch eine Wippe abgezweigten Polarisationsstrom eines kalten Voltameters mit dem eines erwärmten verglich.

Genauere quantitative Bestimmungen dieser Abhängigkeit haben Robinson,² Beetz⁴ und Crova⁴ für Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure angestellt. W Schmidt⁵ verwendete Platinplatten in Kochsalz- und Salpeterlösung.

Raoult⁶ untersuchte den Einfluss der Temperatur auf die primären und secundären Wärmevorgänge in einem Smee'schen Element und in einer Zersetzungszelle mit Platinelektroden in Kupfersulfatlösung und in verdünnter Schwefelsäure.

In neuerer Zeit hat namentlich F. Exner⁷ genauere und ausführlichere Untersuchungen über die Abhängigkeit der Polarisation von der Temperatur angestellt.

⁵ W. Schmidt, Pogg. Ann., 107, 561 (1859).

Poggendof, Pogg. Ann. 61, 619 (1844).

Robinson, Transact. Irish Acad., 21, 297 (1848).

³ Beetz, Pogg. Ann., 79, 103, 109 (1850).

⁴ Crova, Ann. de Chim. et de Phys. [3], 68, 433 (1863).

 ⁶ Raoult, C. r., 67, 950 (1868).
 F. Exner, diese Sitzungsberichte, 103. Bd., S. 845 (1894).

In allen Fällen ergab sich ein Abnehmen der Polarisation bei Erwärmung der Zelle.

Diese Erscheinung wird gewöhnlich so erklärt, dass die bei der Elektrolyse sich entwickelnden Gase, welche die Polarisation erzeugen, bei höheren Temperaturen schwerer an den Elektroden haften.

Die hauptsächlich von F. Exner ausgebildete chemische Theorie gibt dagegen eine andere Erklärung dieser Thatsache.

Nach dieser Theorie wird in der Zersetzungszelle durch den primären Strom Arbeit geleistet, indem der Elektrolyt zersetzt wird. Als Ersatz für diese Arbeit erhalten wir die elektrische Energie der Polarisation. Die Grösse der elektromotorischen Kraft der Polarisation wird demnach gemessen durch den Wärmewerth der chemischen Vorgänge in der Zersetzungszelle. Da nun der Wärmewerth chemischer Zersetzungen bei Erhöhung der Temperatur in der Regel abnimmt, so stimmt damit die Thatsache überein, dass die Polarisation bei Erwärmung sinkt.

Bei allen bisher in dieser Frage angestellten Messungen wurde nur die Abnahme der Polarisation bei Erwärmung der Zelle bestimmt, tiefere Temperaturen wurden nicht berücksichtigt.

Vorliegende Arbeit hat nun den Zweck, zu zeigen, dass diese Abhängigkeit der Polarisation von der Temperatur auch bei tiefen Temperaturen besteht.

Versuchsanordnung.

Bei den im Folgenden angeführten Messungen wurde die Grösse der Polarisation während des Durchganges des primären Stromes durch die Zersetzungszelle mittelst Compensation unter Zuhilfenahme einer zweiten Elektricitätsquelle gemessen. Die Anordnung war folgende:

Der Strom einer Accumulatorenbatterie, deren elektromotorische Kraft durch öfteres Nachladen stets über circa 7 Volt erhalten wurde, durchfloss eine Zersetzungszelle. In den primären Stromkreis wurde, um das Potentialgefälle des primären Stromes zwischen den beiden Elektroden möglichst klein zu machen, ein grosser Widerstand (siehe weiter unten) eingeschaltet. Die zum Compensiren nöthige Potentialdifferenz wurde von einem Brückendrahte abgenommen, durch den der Strom einer zweiten Elektricitätsquelle geleitet wurde. Die Potentialdifferenz zwischen den Enden der Brücke wurde an einem Siemens'schen Torsionsgalvanometer abgelesen. Die Kathode der Zersetzungszelle wurde mit jener Klemmschraube der Brücke verbunden, die das niedrigere Potential hatte, während zwischen die Anode und den auf der Brücke verschiebbaren Schleifencontact ein Capillarelektrometer eingeschaltet wurde.

Fig. 1 gibt eine schematische Darstellung der Schaltung.



Fig. 1. A Accumulatorenbatterie, Z Zersetzungszelle, C Capillarelektrometer (durch den Schlüssel v in sich geschlossen), MN Brücke, S Schleifcontact, G Galvanometer, B zweite Stromquelle,¹ R Rheostat.

Der Schleifcontact S wurde so lange auf der Brücke verschoben, bis das Capillarelektrometer keinen Ausschlag mehr zeigte. Der Schlüssel v des Capillarelektrometers blieb immer geschlossen und wurde nur zu Ablesungen geöffnet.

Die hier angegebene Methode besitzt einen hohen Grad von Genauigkeit, namentlich wenn, wie in diesem Falle, das Capillarelektrometer sehr empfindlich ist. Das hier verwendete Capillarelektrometer ist ein horizontales, in der von St. Meyer² angegebenen Modification.

Die Brücke bildete ein 2000 mm langer Neusilberdraht. Aus dem beim Schleifcontact abgelesenen Theilstrich der Brücke und der am Galvanometer abgelesenen Potential-

¹ In diesem Falle der Gleichstrom von Siemens und Halske, mit einer Lampe als Vorschaltwiderstand.

² St. Meyer, diese Sitzungsberichte, 105. Bd. (1896).

differenz zwischen den Enden der Brücke konnte die Potentialdifferenz an den Elektroden berechnet werden.

Um den bei Platten auftretenden Übelstand des langsamen Ansteigens der Polarisation mit der Zeit zu vermeiden, wurden in Glasröhren eingeschmolzene Platindrähte von 0.27 mmDicke und 1 mm Länge als Elektroden verwendet. Wollastonsche Spitzen, für welche die Polarisation am raschesten ein Maximum erreicht, wurden des grossen Widerstandes wegen nur einmal für Temperaturen zwischen 0° und 100° verwendet, da der Widerstand, wie weiter unten gezeigt werden wird, bei tiefen Temperaturen sehr rasch mit der Temperaturabnahme wächst.

Die tiefen Temperaturen wurden mit fester Kohlensäure erzeugt.

Bestimmung der Grösse des in den primären Stromkreis einzuschaltenden Widerstandes R.

Es wurden zunächst 10.000 Ohm eingeschaltet und der Schleifcontact auf der Brücke so eingestellt, dass das Capillarelektrometer in Ruhe blieb. Die daraus berechnete Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden war die Summe aus der Polarisation und dem vom primären Strom herrührenden Potentialgefälle an den Elektroden. Das letztere wurde immer geringer bei Vergrösserung des Widerstandes R. Für R = 80.000Ohm zeigte sich keine Veränderung der Potentialdifferenz bei Zuschaltung weiterer 10.000 Ohm. Man erhält also die Polarisation allein.

Da bei tiefen Temperaturen ein Wachsen des Widerstandes der Zelle zu erwarten war, so wurden 100.000 Ohm eingeschaltet.

Eine directe Messung des Widerstandes der Zelle nach der Methode von Kohlrausch mit Wechselstrom und Telephon gab bei den in diesen Versuchen verwendeten kleinen Elektroden wegen der dabei auftretenden Polarisation keine bestimmten Werthe, da das Telephon nie zur Ruhe kam. Bei Vorschaltung eines bekannten grösseren Widerstandes vor die zu messende Zelle konnte jedoch eine Einstellung des Schleifcontactes der Kohlrausch'schen Messbrücke gefunden werden,

Sitzb. d. mathem.-naturw. Cl.; CV. Bd., Abth. II. a.

32

+84

für welche das Telephon zur Ruhe kam. Die Genauigkeit des so gefundenen Werthes war sehr gering, da die Fehlergrenze in Folge des grossen Gesammtwiderstandes zu gross war und ausserdem die Polarisation noch immer störend wirkte Auf diese Weise wurde gefunden, dass der Widerstand der 45 %/0 igen¹ Schwefelsäure bei —70° noch unter 300 Ohm verblieb, also im Vergleich zu den vorgeschalteten 100.000 Ohm genügend klein.

Eine genauere Bestimmung der Widerstandsänderung bei tiefen Temperaturen war bei Verwendung von Platinplatten als Elektroden möglich. Für den Widerstand der $45^{\circ}/_{0}$ igen Schwefelsäure wurden folgende relative Werthe gefunden (in Ohm).

Temperatur	20°	-5.2°	-11·5°	-18·5°	-25°	-29°	-35·5°	-38 ` 5°	-43·5°
Widerstand	0.28	0.32	0.38	0.42	0.49	0.54	0.65	0.72	0.86

Temperatur	-47·5°	—58°	-60°	-62°	—63°	-65°	-66°	-68°
Widerstand	1 · 00	1.90	2.15	2.60	2.78	3.3	3.2	4.0

Fig. 2 gibt ein Bild des Verlaufes des Widerstandes mit der Temperatur. Der Widerstand wächst also bei tiefen Temperaturen sehr rasch.

Von den bei den folgenden Messungen untersuchten Säuren hat nur die 59 $2^{0}/_{0}$ ige Schwefelsäure einen grösseren Widerstand als die hier gemessene.² Dieselbe wurde jedoch nur in einem geringeren Temperaturintervall untersucht, so dass auch ihr Widerstand als genügend klein gegenüber R = 100.000 Ohm angenommen werden konnte.

¹ Als Procentgehalt gilt hier und im Folgenden nach F. Kohlrausch (Pogg. Ann., 154, 216 [1873]) die Anzahl der in 100 *cm³* der Lösung enthaltenen Gramme des gelösten Stoffes.

² Nach den Messungen von F. Kohlrausch (Pogg. Ann., 159, 257 [1877]) und Grotian (Pogg. Ann., 151, 278 [1874]).

Nach der oben angeführten Methode wurde die Änderung der Polarisation mit der Temperatur für Schwefelsäure von $45^{\circ}/_{0}$, $14^{\circ}/_{0}$ und $59 \cdot 2^{\circ}/_{0}$, ferner für Salzsäure von $38^{\circ}/_{0}$, $24 \cdot 1^{\circ}/_{0}$ und $13 \cdot 3^{\circ}/_{0}$ und für concentrirte, $24^{\circ}/_{0}$ - und $14 \cdot 4^{\circ}/_{0}$ ige Salpetersäure gemessen. Die $45^{\circ}/_{0}$ ige Schwefelsäure wurde gewählt, weil sie nach Raoul Pictet¹ den tiefsten Gefrierpunkt aller



Fig. 2. Widerstand der $45 \, 0/_0$ igen Schwefelsäure.

Concentrationen von Schwefelsäure hat, nämlich -88° , somit ein Gefrieren derselben ausgeschlossen war, da mit fester Kohlensäure bei gewöhnlichem Luftdruck nur eine Temperatur von -79° erzeugt werden kann.² Die übrigen Concentrationen sind willkürlich gewählt.

I. Schwefelsäure.

1. Wollaston'sche Spitzen in $45^{\circ}/_{0}$ iger Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.268); *e* bezeichnet im Folgenden die Potentialdifferenz zwischen den Klemmen der Brücke, *n* den Theilstrich der Brücke, auf dem der Schleifcontact steht, *p* die daraus

Raoul Pictet, C. r., 119, 642 (1894);¹ Naturw. Rdsch., X, Heft 4.
 P. Villard und R. Jarry, C. r., 120, 1413 (1895).

berechnete Polarisation, t die Temperatur (n in Millimeter, e und p in Volt).

Es ergaben sich nachstehende Werthe: e = 4.91.

	t	р
1112	14·8°	2.73
1102	16·5°	2.71
1082	24°	2.65
1040	30°	2.56
1023	32°	2.52
998	41·5°	$2 \cdot 45$
982	45°	$2 \cdot 42$
962	51	2.37
942	55°	$2 \cdot 32$
895	77°	$2 \cdot 20$
870	85·5°	2 14
1		I I



Fig. 3. Polarisation Wollaston'scher Spitzen in $450/_0$ iger H₂SO₄.

2. Platindrähte von 1 mm Länge und 0.27 mm Dicke in $45^{0}/_{0}$ iger Schwefelsäure. Die Werthe sind etwas geringer als

486

für Spitzen. Die hier angeführten Werthe sind Mittelwerthe aus acht Versuchsreihen mit 93 Versuchen.

Temperatur	-75°	_70°	_60°	—ā0°	-40°	30°	-20°	—10°	0°
Polarisation	3.62	3.33	3.10	2.98	2.90	2.77	2.68	2.59	2.56

Temperatur	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Polarisation	2 · 49	2.40	2.33	2.25	2.17	2.09	2.02	1.95	1.91



Fig. 4. Schwefelsäure $45 \, {}^{0}/_{0}$.

Die Polarisation nimmt also bei Temperaturerniedrigung zu, und zwar ungefähr proportional der Temperaturabnahme.

Zu demselben Resultate gelangten bereits Robinson und Beetz für Temperaturen zwischen 0° und 100° Robinson fand:

Temperatur .	16 °	57·5°	94°
Polarisation	2.31	2.18	2.04 Volt ¹

Die Resultate von Beetz sind:

Temperatur	20°	30°	43°	53°	60°	80°	100°
Polarisation .	2.31	2 · 29	2.24	2.19	2.18	2.12	1.98 Volt

Diese beiden Ergebnisse stimmen ziemlich gut überein In Fig. 5 sind die Resultate von Beetz mit voller Linie, die von Robinson mit punktirter Linie dargestellt.



Fig. 5. Resultate von Robinson und Beetz.

Die Werthe, welche Robinson und Beetz erhalten, sind kleiner als die in vorliegender Untersuchung, da dieselben Platinplatten als Elektroden verwendeten, für welche die Polarisation kleiner ist als für kleine Drahtelektroden.

Es zeigt sich jedoch noch ein auffälliger Unterschied in der verschiedenen Steilheit der Curven. Diese Thatsache kann nur in einem Unterschied in der Concentration der verwendeten

¹ Die Originalangaben sind sowohl bei Robinson, als bei Beetz in Daniell, wurden jedoch hier zur leichteren Vergleichung in Volt umgerechnet (1 Volt = 0.89 Daniell).

Säuren oder in der verschiedenen Grösse der Elektroden ihren Grund haben.

Die folgenden Untersuchungen zeigen, dass die Concentration der Säure einen Einfluss auf die Steilheit der Polarisationscurven hat.

In allen folgenden Untersuchungen wurden die gleichen Elektroden wie bei der letztangeführten angewendet.

3. Für Schwefelsäure von $14^{0}/_{0}$ (spec. Gewicht 1.089) ergaben sich folgende Werthe:



Die Curve verläuft, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist, etwas steiler als bei der $45^{\circ}/_{\circ}$ igen Schwefelsäure.

490

Nach Pictet liegt der Gefrierpunkt der Schwefelsäure von dieser Concentration zwischen $-3 \cdot 5^{\circ}$ und $-8 \cdot 5^{\circ}$ Thatsächlich gefror die Säure auch in dem betrachteten Temperaturintervall. Trotzdem änderte sich ihr Widerstand nicht sprungweise, wie es bei der Salpetersäure eintrat (siehe weiter unten), weshalb in der Polarisationscurve kein Stetigkeitssprung durch Hinzutreten einer merkbaren Potentialdifferenz vom primären Strom eintrat. Die Messung des Widerstandes mit der Kohlrausch'schen Brücke ergab eine Zunahme von circa 50 Ohm bei Abkühlung von 20° auf -25° , jedoch nirgends eine sprungweise Veränderung.

4. Schwefelsäure von stärkerer Concentration, $59 \cdot 2^{0}/_{0}$ (spec. Gewicht 1.343) ergab weit höhere Polarisationswerthe, jedoch einen geringeren Temperaturcoëfficienten. Die Polarisation wurde bei Abkühlung bis -54° , sowie bei hierauf folgender Erwärmung bis zur Zimmertemperatur gemessen, und es ergaben sich folgende Werthe:

		t	p
4.80	1230	22°	2.95
4.80	1239	-23·5°	2.97
4.84	1247	27°	3 02
4.84	1256	_30·5°	3.03
4.84	1277	-35·5°	3.09
4.84	1293	37°	3.13
4.90	1288	-42°	3.14
4.94	1306 ~	-48°	$3 \cdot 22$
4.91	1333	-52·5°	$3 \cdot 27$
4.86	1356	—54°	3.29
4.88	1336		3.26
4.90	1301		3.19
4.90	1278	42°	3.13
4.86	1282	-41°	3.12
4.90	1238	-34°	3.03
4.90	1224	-29°	3.00
$4 \cdot 90$	1219	27°	2.99
4.91	1201	-23·5°	2.95
4.91	1189	—19°	$2 \cdot 92$
4.96	1173	-14·5°	$2 \cdot 91$
4.90	1173	— 9·5°	2.87
$4 \cdot 92$	1149	— 5°	2.83
4.90	1143	+ 1°	2.80
4.90	1116	4·5°	2.74
4.86	1112	10°	2.70
5.06	1049	18°	2.65
	1		



Fig. 7. Schwefelsäure $59 \cdot 2^{0}_{/0}$.

Graphische Darstellung Fig. 7 Die Säure gefror nicht in dem betrachteten Temperaturintervall.

Die Curve verläuft etwas weniger steil als bei der $45^{0/0}$ igen Schwefelsäure. Der Temperaturcoëfficient nimmt also ab bei zunehmender Concentration.

Jedoch auch die Grösse der Elektroden ist von Einfluss auf den Temperaturcoëfficienten. Bei den von F. Exner für Schwefelsäure 1:10 bestimmten Werthen¹

Temperatur	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Polarisation	2.05	2.02	2.00	1.93	1 • 89	1.82	1.75	1.71

wobei die Elektroden Platten waren, zeigt sich ein weit-geringerer Temperaturcoëfficient als bei den in vorliegenden

Ebenfalls aus Daniell in Volt umgerechnet.

Untersuchungen betrachteten stärkeren Concentrationen. Auch ergibt sich aus den für Wollaston'sche Spitzen angestellten Messungen ein weitaus höherer Werth des Temperaturcoëfficienten als für die grösseren Elektroden bei gleicher Concentration. Der Temperaturcoëfficient ist also für kleinere Elektroden cet. par. grösser.

Eine klare Übersicht erhält man, wenn man die Polarisation als Function der Temperatur angenähert in der Form darstellt:

$$p = p_0 + \alpha t + \beta t^2.$$

Für die einzelnen Messungen erhält man dann die in folgender Tabelle angeführten Werthe:

		p_0		β
Wollaston'sche Spit	zen 45%/0	2.92	-0.0135	0.00002
	$(14^{0}/_{0}$	2.48	-0.00904	0.000127
lang 0.27 mm dick	45%	2.56	-0.0084	0.0000089
	$(59 \cdot 2^{0})_{0} \dots$	2.78	-0.0066	0.000058
F. E.	xner	$2 \cdot 11$	-0.0025	-0.0000214 1
Beet	tz	2 41	-0.002	0.0000114

Das Wachsen des Temperaturcoëfficienten α bei abnehmender Concentration findet jedoch nur für Schwefelsäure und Salzsäure statt, wie es sich im Folgenden zeigen wird. Bei Salpetersäure ändert er sich nicht regelmässig.

II. Salzsäure.

Die Elektroden waren dieselben.

1. Salzsäure von $38^{\circ}/_{0}$ (spec. Gewicht 1.1654) ergab:

492

Der negative Werth von β dürfte wohl nur daher rühren, dass die Polarisation bei den zuerst bestimmten Werthen noch nicht ihre volle Grösse erreicht hatte, wegen des langsamen Ansteigens der Polarisation mit der Zeit bei grösseren Elektroden.



Fig. 8. Salzsäure 38%/0.

Die beiden noch weiterhin betrachteten Concentrationen der Salzsäure wurden ihres weit höher liegenden Gefrierpunktes wegen nur in einem kleinen Temperaturintervall beobachtet, das oberhalb des Gefrierpunktes lag.

		t	p
5.02	541	20°	1.36
5.00	549	15°	1.37
$5 \cdot 02$	554	11°	1 • 39
4.98	567	6·5°	1.41
5.00	577	1.5°	1 • 4 4
5.00	585	— 4°	2.46
4.98	599	— 8°	1 · 49

2. Salzsäure von $24.1^{\circ}/_{0}$ (spec. Gewicht 1.109):

3. Salzsäure von $13 \cdot 3^{0}/_{0}$ (spec. Gewicht (1.0616):

		t	p
5.06 5.02 5.00 5.00 5.01 5.01	576 589 608 614 625 637	20° 14° 9° 6° 1° - 2°	$ \begin{array}{r} 1 \cdot 46 \\ 1 \cdot 48 \\ 1 \cdot 52 \\ 1 \cdot 54 \\ 1 \cdot 57 \\ 1 \cdot 60 \\ \end{array} $



Fig. 9. Salzsäure 24 · 1 ⁰/₀.



Fig. 10. Salzsäure 13.3 %.

Für p_0 , α und β erhält man folgende Werthe:

Concentration	\mathcal{P}_0		
$380'_{/0} \\ 24 \cdot 10'_{/0} \\ 13 \cdot 30'_{/0}$	1 • 29 1 • 44 1 • 56	$ \begin{array}{c} -0.0025 \\ -0.00547 \\ -0.00785 \end{array} $	0.000078 0.000069 0.000083

Bei Salzsäure nimmt also die Polarisation bei tiefen Temperaturen ebenfalls mit abnehmender Temperatur zu. Bei Concentrationsabnahme wächst sowohl die Polarisation, als auch ihr Temperaturcoëfficient.

III. Salpetersäure.

1. Concentrirte Salpetersäure. Bei Abkühlung derselben stieg die Polarisation stetig an. Bei etwa -34° gefror die Säure. Die Polarisation nahm bei dieser Temperatur sprungweise um etwa 1 Volt zu und stieg von da an wieder stetig weiter. Offenbar war durch das Gefrieren der Widerstand der Säure in der Zelle so gewachsen, dass ein Theil des primären Stromes in die Abzweigung kam. Bei Erwärmung zeigte sich ungefähr bei derselben Temperatur wieder die sprungweise Abnahme der Polarisation um denselben Betrag, worauf die Polarisationswerthe wieder dieselben waren wie vor dem Gefrieren. Verwendbar sind demnach nur die Werthe bis $t = -30^{\circ}$, weil darüber hinaus der Widerstand der Zelle nicht bekannt ist.

Die beim Abkühlen erhaltenen Werthe sind in der graphischen Darstellung in Fig. 11 mit voller, die beim Wiedererwärmen erhaltenen mit punktirter Linie bezeichnet.

е	12	t	р
5.00	421	19°	1.05
4.96	473	- 8°	1.17
4.94	483	-11·5°	1 • 19
4.94	500		$1 \cdot 24$
$4 \cdot 94$	516	23°	1.27
4.90	547	31°	1.34
4.98	959	-43·5°	2.39
4 · 92	980	- 45°	$2 \cdot 41$
4.98	1007	-50·5°	2.50
4.96	1023	-56°	$2 \cdot 54$
5.04	1020	-59·5°	2.57
5.10	902	—30°	$2 \cdot 30$
5.08	465	-14·5°	1.18
5.08	438	0°	1.12
5.08	433	4°	1.10
5.06	429	90	1.09
5.06	422	14°	1.07
5.10	414	18°	1.06

Es ergaben sich die Werthe:

496

Die beiden anderen noch untersuchten Salpetersäurelösungen wurden wie bei Salzsäure nicht über den Gefrierpunkt hinaus und somit nur in einem kleinen Temperaturintervall gemessen, aus dem man jedoch den Verlauf der Polarisation ganz gut erkennen kann.



Fig. 11. Salpetersäure concentrirt.

2. Salpetersäure von 24%/ (spec. Gewicht 1·1268) ergab folgende Werthe:

		t	p
5.02	687	- 2°	1.73
5.02	615	+ 4°	1.54
5.06	550	13°	1.38
5.06	509		1 · 29

3. Salpetersäure von $14 \cdot 4^{0}/_{0}$ (spec. Gewicht 1.0765):

		t	р
$ \begin{array}{r} 4 \cdot 99 \\ 5 \cdot 02 \\ 5 \cdot 00 \\ 5 \cdot 00 \\ 5 \cdot 00 \\ 5 \cdot 10 \\ \end{array} $	984 1000 1022 1035 1041 1042	19° 14° 3° -4° -6° -16°	2.462.512.562.592.602.66



Bei abnehmender Concentration werden die Polarisationswerthe grösser wie bei der Salzsäure, jedoch ist die Zunahme viel bedeutender als bei dieser.

Dagegen verhalten sich die Temperaturcoëfficienten nicht so regelmässig wie bei der Salzsäure. Für p_0 , α und β ergeben sich folgende Werthe:

	\mathcal{P}_0		3
HNO ₃ conc. 24 ⁰ / ₀	$1 \cdot 13$ $1 \cdot 64$ $2 \cdot 57$	$ \begin{array}{r} - 0.00354 \\ - 0.0251 \\ - 0.00491 \\ \end{array} $	0.000099 0.00043 0.000046

 α hat für die 24%/0 ige Säure einen grösseren Werth als für die concentrirte, aber auch einen grösseren als für die weniger concentrirte 14.4%/0 ige Säure.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Polarisation wächst bei Abkühlung bei allen drei hier untersuchten Säuren. Bei Schwefelsäure nimmt die Polarisation mit wachsender Concentration zu, bei Salzsäure und Salpetersäure ab.

Bei Schwefelsäure und Salzsäure wachsen die Temperaturcoëfficienten mit abnehmender Concentration. Bei der Salpetersäure dagegen verhält er sich unregelmässig.

Bei Vergleichung der für Wollaston'sche Spitzen und für grössere Elektroden in Schwefelsäure von gleicher Concentration gefundenen Werthe mit den Resultaten von F. Exner ergibt sich eine Abhängigkeit des Temperaturcoëfficienten von der Grösse der Elektroden, und zwar eine Zunahme desselben bei Verkleinerung der Elektroden.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. F Exner, unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, für die freundliche Unterstützung, die er mir bei derselben angedeihen liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

.....

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1896

Band/Volume: 105_2a

Autor(en)/Author(s): Erben Fritz

Artikel/Article: Über die Abhängigkeit der Polarisation von Platinelektroden von der Temperatur 480-498