

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0535

LOG Titel: 56. Die Einstellungsgeschwindigkeit der Potentiale

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

Kontaktpotential E_{12} beträgt. Da es für das Gleichgewicht gleichgültig sein muß, ob sich die beiden Metalle direkt oder durch Vermittlung zweier Lösungen berühren, so folgt, daß nur dann *zwischen beiden Elektroden Elektronengleichgewicht* herrscht, wenn

$$(184) \quad E_1 - E_2 = - E_{12}$$

also *die gesamte EMK.* (Nr. 49 b) *gleich null* ist. Da dies im allgemeinen nicht der Fall ist, besteht für gewöhnlich kein Elektronengleichgewicht. Das Resultat der Überlegung ist auch sehr einleuchtend, denn beim Schließen der Kette ist es gerade der Umstand, daß die Elektronen nicht im Gleichgewicht sind, der einen arbeitsliefernden Strom fließen läßt.

Wir müssen jetzt fragen, an welcher der drei Grenzflächen I, II, III sich das Gleichgewicht nicht einstellt. Es scheint sehr unwahrscheinlich, daß es nur die Grenze III ist; denn diese ist für Elektronen in keiner Weise ausgezeichnet, auch müßten sich dann in manchen Fällen in den Lösungen merkliche Elektronenmengen befinden, die sich optisch bemerkbar machen würden. Wir kommen also zu dem Schluß, daß *die Elektrodenoberflächen für Elektronen praktisch undurchlässig* sind.

Was die Atome betrifft, so haben wir für sie die Gleichgewichtseinstellung an der Elektrodenoberfläche zwischen Metall und Lösung und die Gleichgewichtseinstellung zwischen Atomen, Ionen und Elektronen in Lösung. Da die Elektronen in der Lösung, wie eben besprochen, nicht im Gleichgewicht sind, muß offenbar einer der beiden angeführten Prozesse nicht genügend rasch gehen.

In einem System, in dem für alle verschiebbaren Bestandteile Gleichgewicht herrscht, gilt die Spannungsreihe; in ihm kann ohne Temperaturdifferenzen kein Strom entstehen.

Auch wenn die üblichen Vorstellungen über die Elektronenleitung in Metallen falsch wären, würde sich an diesen Betrachtungen nichts ändern. Der genauere Leitungsmechanismus hätte wohl nur Einfluß auf die speziellere Form der Größe $\mu_{Ei}^{(M)}$, von der wir nirgends Gebrauch machen.

56. Die Einstellungsgeschwindigkeit der Potentiale. Tauchen wir eine Metallelektrode in eine Lösung ihres Salzes, so wird sich wegen der geringen Ionenmenge⁴⁰⁴), die zur Aufladung nötig ist, das Potential praktisch sofort einstellen.

Wenn wir dagegen eine Elektrode in eine fremde Lösung tauchen, so muß sich erst die gemischte Elektrode (Nr. 50) bilden (wenn auch nur an der Oberfläche), die Gleichgewicht ermöglicht. Hierüber

liegen keine systematischen Untersuchungen vor. Anhaltspunkte geben die Untersuchungen von *F. Fischer* über Potentialübertragung⁴⁵⁴) sowie Arbeiten von *G. v. Hevesy*⁴⁵⁰), der fand, daß z. B. in einer 10^{-4} normalen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Lösung in 1 Minute etwa eine molekulare Schicht einer Bleielektrode ausgetauscht wird. Jedenfalls können wir aber sagen, daß, wenn man an einer Elektrode einen Teil der Lösung durch eine andere von gleichen Eigenschaften (Isotope) ersetzt⁴⁵⁵), sich das Potential nicht ändern wird, da die in der Zeiteinheit in Lösung gehende und abgeschiedene Ionenzahl sich nicht ändert.

57. Elektrolyse. Schließen wir eine Kette, bestehend aus einer Salzlösung und Elektroden aus dem Material der Kationen und Anionen, durch einen Stromkreis, in den eine elektromotorische Kraft entgegengesetzt gleich der der Kette eingeschaltet ist, so herrscht Gleichgewicht. Erhöhen wir die EMK. nur um weniges, so geht die chemische Umsetzung in der dem freiwilligen Verlauf entgegengesetzten Richtung. Die hierzu erforderliche „Zersetzungsspannung“ ist also gleich dem Potential der Kette.⁴⁵¹)

So haben alle Sauerstoffsäuren die gleiche Zersetzungsspannung⁴⁵²) 1,68 Volt (infolge der Überspannung höher als die Knallgaskette).

Wir betrachten eine elektrolytische Zelle, d. h. eine Salzlösung, in die wir zwei unangreifbare mit einer äußeren EMK. verbundene Elektroden eintauchen, und untersuchen die Zunahme des Stromes bei Zunahme der angelegten EMK. von 0 an. Dann geht im ersten Moment ein Strom durch die Zelle, während sich die Elektrolysenprodukte an den Elektroden abscheiden. Es bilden sich also *gemischte Elektroden* (Nr. 50). Ist die äußere EMK. kleiner als die Zersetzungsspannung, so hört der Strom auf, sobald die Elektroden jenen Zustand erreicht haben, in dem die EMK. der Kette gleich der angelegten EMK. ist. Da aber aus äußeren Gründen (Wegdiffusion der Elektrolysenprodukte) dieser Zustand meist nicht erhalten bleibt, so fließt dauernd ein schwacher Strom, der die Verluste ergänzt (*Reststrom*). So bleibt es bis zur Zersetzungsspannung. Da bei dieser die gemischte Elektrode mit einer massiven Schicht des abzuscheidenden Metalls bedeckt ist (bzw. das Gas den Partialdruck des äußeren Gases erreicht hat), so erfolgt von da ab eine glatte Elektrolyse.

450) *G. v. Hevesy*, Wien. Ber. 124, math.-nat. Kl. Abt. IIa (1915), p. 131.

451) *M. Le Blanc*, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 333. Ausführliche Besprechung der Erscheinungen bei *F. Foerster*, Elektrochemie.

452) *M. Le Blanc*, Z. f. ph. Ch. 8 (1891), p. 299