

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_0537

LOG Titel: 58. Polarisaton

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

Oberhalb der Zersetzungsspannung müßte nunmehr der Strom linear mit der Spannung steigen (wenn der Widerstand konstant ist), da zur konstanten Zersetzungsspannung nur der *Ohmsche Spannungsabfall* hinzukommt. Das ist aber nicht der Fall, die Stromspannungskurven sind nach oben konvex; wenn man die Zelle schnell wechselnd mit der äußeren EMK. und einem Spannungsmesser verbindet, zeigt sie höhere Potentiale als im Gleichgewicht, sie ist „polarisiert“ (Nr. 58).

Elektrolysieren wir statt einer einfachen Salzlösung eine *gemischte*, so wird bei einigermaßen verschiedenem Normalpotential das unedle Metall in sehr geringer Menge in der gemischten Elektrode vorhanden sein, also das edlere sich fast rein abscheiden. Nur wenn die Ionen des edleren in sehr geringer Konzentration vorhanden sind (was sich durch Anwendung von Komplexsalzen erreichen läßt), kann man das unedlere in beträchtlicher Menge zur Abscheidung zwingen. Ein anderes Mittel besteht in der Erhöhung der Stromdichte und damit der Polarisation (des unedlen Ions). Da in wässrigen Lösungen stets H^+ vorhanden ist, könnte man eigentlich (bei gleicher Ionenkonzentration) nur Metalle abscheiden, die edler als H_2 sind. Doch gestattet die Überspannung (Nr. 51) weiter zu kommen.

Die Struktur des abgeschiedenen Metalls hängt von den äußeren Umständen ab, kleine Stromdichte gibt dichtes Gefüge.

58. Polarisation.⁴⁵³ a) *Konzentrationspolarisation*. Wir betrachten eine Metallkathode 1 (z. B. Hg) in einer Lösung ihres Salzes (z. B. Hg_2SO_4), die noch ein weiteres Ion 2 eines unedleren Metalls (z. B. Mg^{++}) enthalten möge. Dann wird (Nr. 18, 46) ein Teil des Stromes durch Zuführung von Kationen 1 und 2, ein Teil durch Abtransport von Anionen übertragen. An der Elektrodenoberfläche wird der ganze Strom von den Ionen 1 vermittelt, nachdem sich die sehr geringe zum Gleichgewicht nötige Ionenmenge 2 im ersten Moment an der Elektrode abgeschieden hat (Nr. 50). Infolgedessen findet in der Nähe der Kathode eine *Anreicherung von 2*, eine *Verarmung an Anion und Kation 1* statt; diese Prozesse dauern so lange, bis die osmotischen Kräfte den elektrischen das Gleichgewicht halten (Nr. 46, 48). Die Anhäufung des Kations 2 und die Verarmung am Anion bewirkt einen Überschuß an positiver Ladung in der Lösung und damit eine Verstärkung der Doppelschicht, also eine Vergrößerung von $-E$. Für das Kation 2 und das Anion gilt dann

$$(185) \quad -\frac{RT}{Fv_-} \ln \frac{C_{i-}}{C_{a-}} = E = +\frac{RT}{Fv_2} \lg \frac{C_{i_2}}{C_{a_2}},$$

⁴⁵³) Siehe den zusammenfassenden Vortrag von F. Krüger, Z. f. El. 16 (1910), p. 522.

wobei sich der Index i auf das Innere der Lösung, der Index a auf die Elektrodenoberfläche bezieht. Integriert man die Bewegungsgleichung (140)–(143) für das Ion 1 unter Vernachlässigung des Potentialgefälles neben dem Diffusionsgefälle für den Fall gleicher Wertigkeit ν aller Ionen $\nu = \nu_1 = \nu_2 = \nu_-$, so findet man in erster Näherung für die Stromdichte folgende Formel, wenn D die Diffusionskonstante, δ die Dicke der Diffusionsschicht ist:

$$(186) \quad i = \frac{D}{\nu F} \frac{C_{i1} - C_{a1}}{\delta}.$$

δ kann fest, etwa durch eine Kapillare, vorgegeben sein oder durch äußere Umstände, z. B. Bewegen der Lösung, definiert werden. Eine Berücksichtigung der in der Nähe der Elektrode bestehenden Raumladungen gibt (praktisch meist bedeutungslose) Korrekturglieder.^{406a)} Die Formel wurde zuerst von *Salomon*⁴⁵⁴⁾ auf Grund der Überlegungen *Jahns*⁴⁵⁵⁾ mitgeteilt, später von *Cottrell*⁴⁵⁶⁾ aus anderen Überlegungen abgeleitet und mehrfach geprüft.⁴⁵⁷⁾ Der Strom setzt erst ein, wenn $E > E_0 = \frac{RT}{F\nu} \lg \frac{C_{i1}}{C_{a1}}$, also größer als die Zersetzungsspannung ist, hängt nach einer e -Potenz von der Polarisationsspannung ab und nähert sich für $E = \infty$ einem Grenzwert. *Jahn* hatte schon früher eine solche Formel für i gegeben.⁴⁵⁸⁾

Unterbrechen wir den Polarisationsstrom und schließen die Kette kurz, so wirkt sie als Konzentrationselement in bezug auf das Anion und das Ion 2 (nicht in bezug auf das Ion 1, da dessen Konzentration an der Elektrode C_{a1} konstant die Sättigungskonzentration C_{01} ist).

Die Differenz $E - E_0$ leistet also in bezug auf Anion und Ion 2 osmotische Arbeit, während sie in bezug auf Ion 1 Ohmscher Spannungsabfall ist (dieser ist infolge der geringen Konzentration des Ions 1, das allein den Strom überträgt, sehr groß, vgl. Nr. 18).

b) *Chemische Polarisation*. Doch reicht diese Erklärung oft nicht aus, wie die von *Le Blanc*⁴⁵⁹⁾ durch den Oszillographen auch bei genügend großer Ionenkonzentration oft nachgewiesene Polarisation, die gleichzeitig an Anode und Kathode auftritt, zeigt. In einer Reihe von

454) *E. Salomon*, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 365; 24 (1897), p. 55.

455) *H. Jahn*, Grundriß d. Elektrochemie 1905, p. 417.

456) *F. G. Cottrell*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 385.

457) *E. Brunner*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 56; *F. Weigert*, Z. f. ph. Ch. 60 (1907), p. 513; *U. Grassi*, Z. f. ph. Ch. 44 (1908), p. 460; *W. Nernst* u. *E. Merriam*, Z. f. ph. Ch. 53 (1905), p. 235; *A. Eucken*, Z. f. ph. Ch. 59 (1907), p. 72.

458) *H. Jahn* u. *O. Schönrock*, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 45.

459) *M. Le Blanc*, Abh. d. Deutsch. Bunsen-Ges. Nr. 3, Halle 1910.

Fällen, wie bei der Elektrolyse komplexer Salze, kann man ohne weiteres zur Erklärung eine zu langsame Nachbildung des abgeschiedenen Ions anführen (z. B. bei dem Vorgang $\text{Cu}(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{Cu}^+ + 2 \text{CN}^-$).⁴⁶⁰⁾

Aber auch bei scheinbar einfachen Ionen ist zu bedenken, daß sie wahrscheinlich mit dem Lösungsmittel *Komplexe* bilden, so daß man die Umsetzung $\text{M}^+ + x \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{M}x\text{H}_2\text{O})^+$ als langsam verlaufend ansehen kann.⁴⁶¹⁾ Auch das gibt wieder Anhäufungen der Komplexe-
ionen und daher indirekt Konzentrationspolarisation.

Es ist auch die Ansicht ausgesprochen worden⁴⁶²⁾, daß die anodische Auflösung eines Metalles nicht durch direkten Übertritt der Metallionen in die Lösung vor sich geht, sondern durch primäre Abscheidung des Anions, das sich dann rein chemisch mit dem Elektrodenmetall verbindet. Doch scheint die kinetische Auffassung für einen direkten Austritt der Metallionen zu sprechen.

c) *Langsame Vorgänge in Gaselektroden* (Nr. 51). Die bisherigen Polarisationsursachen lagen in der Lösung, sie können aber auch in der Elektrode liegen. Das ist besonders bei Gasen der Fall, wo die schon Nr. 51 erwähnte *Überspannung* eintritt. Die Gasionen treten aus der Lösung in das Metall der Elektrode ein und verwandeln sich in Atome, die Vereinigung dieser Atome zu Molekülen und ihr Austritt aus der Elektrode in das Gas geht aber langsam vor sich (siehe dagegen Anm. 422a); als Grund sind physikalische Vorgänge (Diffusion) oder eher chemische (Legierungs- bzw. Verbindungsbildung) anzusehen.

Die Legierung ist im Gleichgewicht mit nur geringen Konzentrationen gelöster freier Moleküle und bildet diese daher langsam nach. Bei größerer Stromdichte werden so viel Gasatome in das Metall geschafft, daß mehr Legierung gebildet wird als zerfällt, daher steigt deren Menge bis zu einem stationären Zustand, in dem mehr vorhanden ist, als mit Gas von Atmosphärendruck im Gleichgewicht wäre. Infolgedessen ist auch das Potential entsprechend höher. Die Aufnahmefähigkeit einer Elektrode hängt von ihrer Oberflächenbeschaffenheit ab, die selbst durch den Vorgang wieder verändert wird. Das Volumen im Metall, das für die Gasaufnahme frei ist (Adsorp-

460) *M. Le Blanc* u. *K. Schick*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 213; Z. f. El. 9 (1903), p. 636.

461) *G. Mie*, Ann. d. Phys. 33 (1910), p. 381.

462) *O. Sackur*, Z. f. El. 10 (1904), p. 841; *E. Schoch* u. *C. P. Randolph*, J. ph. Ch. 14 (1910), p. 719; *F. Haber* u. *J. Zawadzki*, Z. f. ph. Ch. 78 (1911), p. 228. Hier wird an der Grenzfläche: festes AgSO_4 | Ag starke anodische Polarisation nachgewiesen.

tionsvolumen^{462a)}) hängt von der schon vorhandenen Legierungsmenge ab. Infolge der Langsamkeit des Zerfalls klingt die Polarisation nach dem Ausschalten des polarisierenden Stromes nur allmählich ab, auch entwickelt die Elektrode noch nachträglich Gas. Über die gebildeten Verbindungen liegen besonders bei Sauerstoff zahlreiche Untersuchungen vor.⁴⁶³⁾

Ähnliche Erscheinungen treten auf, wenn die Gasbeladung indirekt durch einen langsamen chemischen Prozeß geliefert wird (z. B. bei Reduktionen⁴⁶⁴⁾). *Haber* hat für diese Fälle die Gleichung $E = \alpha \frac{RT}{F\nu} \lg \frac{i}{C} + \text{konst.}$ gegeben, wo der Erfahrungskoeffizient $\alpha < 1$, i der Strom, C die Konzentration des maßgebenden Stoffes ist.

d) *Passivität*. Bei den Metallen der Eisengruppe Fe, Ni, Co und der Platingruppe Pt, Jr sowie Cr und Pd, schwächer bei V, Nb, Mo, W, Ru tritt die schon von *J. Keir*, dann von *Wetzlar*, *Fechner* und *Schönbein*⁴⁶⁵⁾ gefundene und neuerdings oft untersuchte⁴⁶⁶⁾ Erscheinung ein, daß unter bestimmten Bedingungen, wie z. B. Behandlung mit Salpetersäure, das Metall edler erscheint als gewöhnlich. Dies äußert sich darin, daß das Metall von Säuren nicht angegriffen wird und als Anode nicht in Lösung geht, sondern O₂ entwickelt. Die gleichen Metalle zeigen aber auch Verzögerungen (hohe Polarisationen) bei kathodischer Abscheidung. Vor allem scheint Sauerstoffbeladung passivierende Wirkung zu haben, also die anodische Auflösung zu hemmen. Bei Verminderung der Sauerstoffbeladung geht dieser passive Zustand wieder verloren, am schnellsten „aktivierend“ wirkt Wasserstoffbeladung, ja diese erschwert so-

462a) *D. Reichinstein*, Die Eigenschaften d. Adsorptionsvolumens, Zürich 1916.

463) *L. Wöhler*, Z. f. anorg. Ch. 40 (1904), p. 423; Z. f. El. 15 (1909), p. 769; *L. Wöhler* u. *W. Frey*, Z. f. El. 15 (1909), p. 129; *G. Grube*, Z. f. El. 16 (1910), p. 621.

464) *F. Haber*, Z. f. ph. Ch. 32 (1900), p. 193; *R. Ruß*, Z. f. ph. Ch. 44 (1903), p. 641; *F. Haber* u. *R. Ruß*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 257.

465) *J. Keir*, Phil. Trans. 80 (1790), p. 359; *G. Wetzlar*, Schweiggers Journ. f. Chem. Phys. 49 (1827), p. 470; 55 (1829), p. 206; *G. Fechner*, ebenda 53 (1828), p. 141; *F. Schönbein*, Phil. Mag. 9 (1836), p. 53, 259; 10 (1837), p. 172; Pogg. Ann. 37 (1836), p. 390, 590; 38 (1836), p. 444, 492; *M. Faraday*, Phil. Mag. 9 (1836), p. 57, 122; 10 (1837), p. 175.

466) Zusammenfassend: *C. Fredenhagen*, Z. f. ph. Ch. 63 (1908), p. 1; *F. Foerster*, Abhandl. d. Deutsch. Bunsen-Ges. Nr. 2, Halle 1909; Z. f. El. 16 (1910), p. 980; 17 (1911), p. 877; Elektrochemie, *D. Reichinstein*, Z. f. El. Bd. 15 bis 21; *E. Grave*, Jahrb. f. Rad. u. El. 8 (1911), p. 91; Diskussion: Trans. Faraday Soc. 9 (1914), p. 203; *C. W. Bennett* u. *W. S. Burnham*, Z. f. El. 22 (1916), p. 377.

gar die kathodische Abscheidung und macht das Potential unedler. Ebenso wirkt eine Beimischung von Zink zum abgeschiedenen Metall.⁴⁶⁷⁾

*Faraday*⁴⁶⁵⁾ führte diese Erscheinung auf eine schützende Oxydhaut zurück, doch zeigte die optische Untersuchung⁴⁶⁸⁾ keine Unterschiede nach der Passivierung, auch ist z. B. bei Ni kein unlösliches Oxyd mit passenden Eigenschaften bekannt. *Le Blanc*⁴⁶⁹⁾ erklärt die Passivität durch die unter b) besprochene Bildung von *Ionenhydraten*, die hier besonders langsam erfolgen soll. Eine verbreitete Ansicht nimmt als Grund die Bildung von *Sauerstoffverbindungen*(*legierungen*) in der Elektrode an⁴⁷⁰⁾, die als „negative Katalysatoren“ für den an sich trägen Übergang in Ionen wirken sollen, ohne daß diese Wirkung sich näher erklären ließe. Für diese Deutung spricht eine Reihe experimenteller Tatsachen.

Vielleicht könnte man annehmen, daß diese Oxyde mit dem freien Elektrodenmetall feste Lösungen bilden und so das chemische Potential des Metalls herabsetzen, in passivem Zustand wäre nur sehr wenig freies Metall vorhanden.⁴⁷¹⁾ Andere Forscher erklären den passiven Zustand als normalen, dem gegenüber Wasserstoff zur Aktivierung nötig ist.⁴⁷²⁾

Allerdings gibt es auch Fälle, wo tatsächlich Oxydhäute auftreten (mechanische Passivität)⁴⁷³⁾, ja, manche Metalle, wie Alumi-

467) *Th. Richards* u. *G. E. Behr*, Z. f. ph. Ch. 58 (1907), p. 301; *R. Schildbach*, Z. f. El. 16 (1910), p. 967; *M. Schade*, Diss. Dresden 1912; *H. W. Toepffer*, Z. f. El. 6 (1899), p. 342; *F. W. Küster*, Z. f. El. 7 (1900), p. 257; 7 (1901), p. 688; *E. P. Schock* u. *A. Hirsch*, J. Am. Chem. Soc. 29 (1907), p. 314; *W. Treadwell*, Diss. Zürich 1909; *W. v. Escher*, Diss. Dresden 1911.

468) *W. Hittorf*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 385; *W. J. Müller* u. *J. Koenigsberger*, Z. f. El. 13 (1907), p. 659; 15 (1909), p. 742.

469) *M. Le Blanc*, Lehrbuch p. 306.

470) *W. Muthmann* u. *F. Fraunberger*, Münch. Ber. 34 (1904), p. 201; *Fredenhagen*, l. c. Anm. 466; *E. P. Schock* u. *C. P. Randolph*, Anm. 462; *F. Foerster*, l. c.; *F. Flade*, Z. f. ph. Ch. 76 (1911), p. 513; *Fredenhagen*, l. c. und schon Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 1 scheint die Wirkung der Gasbeladung der einer Gas-haut gleichzusetzen.

471) *D. Reichinstein*, Z. f. El. 16 (1910), p. 916; 19 (1913), p. 520. Doch nimmt *Reichinstein* noch einen langsam verlaufenden chemischen Prozeß an.

472) *E. Grave*, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 513, *W. Rathert*, Z. f. ph. Ch. 86 (1914), p. 567; *F. Foerster*, l. c.

473) *F. Haber* u. *F. Goldschmidt*, Z. f. El. 12 (1906), p. 49; *K. Elbs* u. *R. Nübling*, Z. f. El. 9 (1903), p. 776; *W. J. Müller*, Z. f. El. 15 (1909), p. 696; *H. Goldschmidt* u. *M. Eckart*, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 385; *E. Müller*, Z. f. El. 13 (1907), p. 133; *C. Sprent*, Diss. Dresden 1910; *R. Goebel*, Diss. Dresden 1912.

nium⁴⁷⁴), überziehen sich mit gut isolierenden sperrenden Schichten, was man zum Bau von Gleichrichterzellen benutzt.

e) *Annahme verzögerter Einstellung von Ionengleichgewichten.* Man könnte ferner an eine verzögerte Einstellung des Gleichgewichts Ion + Elektronen \rightleftharpoons Atom innerhalb des Metalles denken⁴⁷⁵) oder an eine Verschiebung in der Art, daß höherwertige Ionen in größerer Zahl auftreten⁴⁷⁶), endlich an eine Zusammenballung der Atome zu größeren Komplexen.⁴⁷⁷) Doch ist man bisher gewöhnt, Elektronenvorgänge im Metall als sehr schnell verlaufend anzusehen, auch dürften sich Änderungen im Elektronen- oder Ionengehalt optisch zeigen. Die letzte Annahme erscheint nach den jetzigen Kenntnissen über den Kristallbau unwahrscheinlich.

Endlich ist eine zu langsame Einstellung des Gleichgewichtes Ion im Metall \rightarrow Ion gelöst möglich, die auf eine zu langsame Nachlieferung solcher Ionen zurückzuführen wäre, die genügende Energie haben, um in Lösung zu gehen.

59. Polarisationskapazität. Schickt man in eine Zelle Strom, so steigt die Gegenkraft der Zelle, und wenn die angelegte EMK. unterhalb der Zersetzungsspannung liegt, so geht nach kurzer Zeit nur mehr der schwache Reststrom durch. Vernachlässigt man diesen, so verhält sich die Zelle wie ein Kondensator, der nach Kurzschluß unter Absinken der EMK. Elektrizität abgibt. Diese von F. Kohlrausch⁴⁷⁸) vertretene Ansicht würde bei Anschalten von Wechselstrom ein der Frequenz proportionales Verhältnis von Strom und Spannung und eine Phasendifferenz ϑ von 90° ergeben, die Zelle verhält sich also wie ein Kondensator konstanter Kapazität \mathcal{K} . Hierbei bilden die Produkte der Elektrolyse die der Polarisation entsprechenden neuen Ladungen der Doppelschicht.

Doch zeigten sich die Resultate nicht in Übereinstimmung mit der Erfahrung.⁴⁷⁹) E. Warburg⁴⁸⁰) nahm daher an, daß die Produkte

474) H. Buff, Lieb. Ann. 102 (1857), p. 265; G. Schulze, zahlreiche Arbeiten in den Ann. d. Phys., seit 1906, Bd. 21; L. Graetz, Wied. Ann. 62 (1897), p. 323.

475) A. Smits u. A. H. W. Aten, Z. f. ph. Ch. 92 (1916), p. 1.

476) A. Finkelstein u. F. Krüger, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 107; W. J. Müller, Z. f. El. 10 (1904), p. 518; 11 (1905), p. 755, 823; Z. f. ph. Ch. 48 (1904), p. 577; A. Smits, Z. f. ph. Ch. 88 (1914), p. 743; A. Smits u. A. H. W. Aten, Z. f. ph. Ch. 90 (1915), p. 723.

477) M. Le Blanc, Lehrbuch p. 301; D. Reichinstein, Z. f. El. 16 (1910), p. 916.

478) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148 (1873), p. 143.

479) M. Wien, Wied. Ann. 58 (1896), p. 37; Ann. d. Phys. 8 (1902), p. 372; F. Orlich, Diss. Berlin 1896.

480) E. Warburg, Wied. Ann. 67 (1899), p. 493.