

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_0538

LOG Titel: 59. Polarisationskapazität

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

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. Kohlrausch*⁴⁷⁸) 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. Warburg*⁴⁸⁰) 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. Reichstein*, 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.

der Elektrolyse wieder abdiffundieren. Dann ergibt sich die Kapazität umgekehrt proportional der Wurzel aus der Frequenz. Die Phasenverschiebung wird gleich 45° ; sie äußert sich in einer scheinbaren Widerstandsvermehrung.⁴⁷⁹⁾ Weiter ist die Kapazität von der Stromstärke abhängig, nur bei sehr kleiner Stromstärke wird sie konstant (Initialkapazität).⁴⁸¹⁾ Die Stromstärke muß desto kleiner sein, je kleiner sich die Kapazität ergibt. Endlich wurden beide Theorien vereinigt.⁴⁸²⁾

Es ergibt sich, daß für kleine Konzentrationen die Formel der „Ladungsstromtheorie“ von *Kohlrausch*, bei großen der „Leitungsstromtheorie“ von *Warburg* gehorcht. \mathcal{R} ergibt sich zu etwa 7 Mikrofarad. Bei langsam verlaufender Dissoziation ändern sich die Verhältnisse.⁴⁸³⁾

60. Zusammenfassung. In dem Gegenstand dieses Artikels, welcher die Anwendung der Thermodynamik und Statistik auf die physikalisch-chemischen Erscheinungen zum Inhalt hat, lassen sich die Gleichgewichtsverhältnisse *bei Gasen und festen Stoffen* fast vollständig übersehen. Bei *verdünnten Lösungen* ist dagegen nur die Abhängigkeit der Eigenschaften von der *Konzentration* gut, die von der Temperatur nur ungefähr bekannt, dagegen fehlt die Berechenbarkeit der absoluten Größen, was auf der *Unkenntnis der spezifischen Wärmen* beruht. Eine der dringendsten Aufgaben ist es, diese Lücke auszufüllen. Als nächstes schließt sich das *Problem der konzentrierten Lösungen* an, wobei für den Fall mäßig konzentrierter Elektrolytlösungen ein Anfang gemacht ist. Hieran anknüpfend wäre die Natur des flüssigen Zustandes, also der *Schmelzvorgang*, zu behandeln. Das dritte große Problem ist die Frage nach der theoretischen Vorausberechnung von *Reaktionsgeschwindigkeiten*.

In der *Elektrochemie* sind die Gleichgewichtsbedingungen in genau dem gleichen Bereich bekannt, wie es soeben bei den chemischen Gleichgewichten angegeben ist. Mit der Frage der Geschwindigkeiten hängt hier die Behandlung einer Reihe von Fällen zusammen, deren Mechanismus aufzuklären ist, so vor allem die *Passivität* der Reaktionen mancher Metalle.

Die Entwicklung der Photochemie haben wir hier nicht berührt.

481) *E. Neumann*, Wied. Ann. 67 (1899), p. 500.

482) *E. Warburg*, Drudes Ann. 6 (1901), p. 125; *F. Krüger*, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 1; Ann. d. Phys. 21 (1906), p. 701.

483) *F. Krüger*, l. c.; *M. Le Blanc* u. *K. Schick*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 213; *D. Reichinstein*, Z. f. El. 15 (1909), p. 913.