

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 67.

1. *Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisirbarer Elektroden gegen Wechselstrom; von E. Warburg.*

In der nachfolgenden Arbeit des Frl. E. Neumann wird eine von mir gegebene Theorie des Verhaltens sogenannter unpolarisirbarer Elektroden gegen Wechselstrom¹⁾ einer experimentellen Prüfung unterzogen. Ich erlaube mir deshalb, zunächst die ersten vier Paragraphen meines citirten Aufsatzes, welche die erwähnte Theorie enthalten, hierunter folgen zu lassen.

§ 1. Das Verhalten polarisirbarer Elektroden gegen Wechselstrom wurde zuerst von F. Kohlrausch²⁾ untersucht. Er setzte die Polarisation p der Elektrode der durch sie hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge proportional, also

$$p = \frac{1}{C} \cdot \int j dt,$$

wenn j die Stromstärke, C eine Constante, die sogenannte Capacität der Polarisation, bedeutet und p positiv gerechnet wird, wenn es j entgegengerichtet ist. Nimmt man an

$$j = a \sin mt,$$

so wird

$$(1) \quad p = \frac{1}{C} \cdot \int a \sin mt dt,$$

oder wenn in p nur der periodisch variable Theil beibehalten wird,

$$(1a) \quad p = \frac{a}{C \cdot m} \cdot \sin \left(mt - \frac{\pi}{2} \right).$$

Nach neueren Untersuchungen von M. Wien³⁾ und Orlich⁴⁾ muss der Ansatz (1) etwas verallgemeinert, nämlich gesetzt werden:

1) E. Warburg, Sitzungsber. der phys. Gesellsch. zu Berlin 15. p. 120. 1896.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 443. 1872.

3) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 37. 1896.

4) E. Orlich, Inaugural-Diss. Berlin 1896.

$$(2) \quad p = \frac{1}{C} \cdot \int a \sin(m t + \psi) dt,$$

oder

$$(2a) \quad p = \frac{a}{C \cdot m} \cdot \sin \left\{ m t - \left(\frac{\pi}{2} - \psi \right) \right\},$$

wo ψ nach den Beobachtungen zwischen Null und $\pi/2$ liegt; das Maximum der Polarisation erfolgt demnach schon früher, als nach dem Ansatz (1 a). Dies muss, wie Orlich gezeigt hat, wegen der Depolarisation der Elektroden eintreten, wobei nicht ausgeschlossen ist, dass noch andere Umstände mitwirken. C soll auch hier die Capacität der Polarisation heissen.

Enthält nun der Zweig 1 einer Wheatstone'schen Brückenordnung eine polarisierbare Zelle und eine Selbstinduction P , so verschwindet nach den Herren M. Wien und Orlich der Strom in der Brücke, wenn

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\delta w_1}{P m} = \operatorname{tg} \psi, \\ \frac{1}{P m^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\delta w_1}{P m} \right)^2}} = C, \end{array} \right.$$

wo, wenn der w_1 gegenüberliegende Zweig w_3 heisst,

$$\delta w_1 = \frac{w_2 w_4}{w_3} - w_1.$$

Nach diesen Gleichungen sind von den genannten Beobachtern die Grössen C und ψ für verschiedene Fälle experimentell bestimmt worden. Doch sind bis jetzt meines Wissens in keinem Falle diese Grössen aus einer Theorie der Polarisation berechnet worden.

Im Folgenden erlaube ich mir diese Berechnung für den Fall sogenannter unpolarisierbarer Elektroden (z. B. Silberelektroden in Silbernitratlösung) zu geben.

§ 2. Wir betrachten also Metallelektroden in der Lösung eines Salzes, dessen Metall das der Elektrode ist. Dann kommt bekanntlich die Veränderung, welche der Strom in der Lösung hervorbringt, darauf hinaus, dass Salz von der Kathode zur Anode hin transportirt wird. Die betrachtete Elektrode sei Endquerschnitt q eines vom Elektrolyten erfüllten geraden Cylinders, u_a sei die Geschwindigkeit des Anions, die Lösung

enthalte m g-Aequivalente Salz im Cubikcentimeter. Dann beträgt die in der Secunde transportirte Salzmenge

$$q \cdot u_a \cdot m \text{ g-Aequivalente.}$$

Ist andererseits u_k die Geschwindigkeit des Kations, j die Stromstärke, A das elektrochemische Aequivalent des Silbers, n die Hittorf'sche Ueberführungszahl, so ist

$$(u_a + u_k) \cdot q \cdot m = j \cdot \frac{A}{107,7}, \quad \frac{u_a}{u_a + u_k} = n.$$

Mithin ist, wenn \mathfrak{A} das Aequivalentgewicht des Salzes bedeutet, die in der Secunde transportirte Salzmenge μ

$$\mu = j \cdot n \cdot \frac{A}{107,7} \cdot \mathfrak{A}.$$

Eine aus der Wärmelehre geläufige Betrachtung lehrt, dass diese zu einer Elektrode hin transportirte Salzmenge gleich der durch den sich bildenden Diffusionsstrom von ihr fortströmenden sein muss. Ist also k die Diffusionsconstante, c die Concentration, wird die z -Axe senkrecht zur Elektrodenfläche genommen, und wird der Strom in der Richtung der positiven z -Axe positiv gerechnet, so muss an der Elektrode ($z = 0$) sein:

$$0 = \mu + q \cdot k \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_0$$

oder

$$(4) \quad \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_0 = -j n \cdot \frac{A}{107,7} \cdot \frac{\mathfrak{A}}{q \cdot k}.$$

§ 3. An der Elektrode bestehe nun ein Wechselstrom in der Richtung der z -Axe

$$j = a \cdot \sin m t.$$

Derselbe bringt periodische Concentrationsänderungen an ihr hervor, welche in grosser Entfernung von ihr verschwinden. Um diese Concentrationsänderungen zu berechnen, hat man die Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

zu integrieren unter den Bedingungen:

$$\left\{ \begin{array}{l} z = 0 \\ \frac{\partial c}{\partial x} = -b \cdot a \cdot \sin mt \\ b = \frac{n \cdot A \cdot \mathfrak{A}}{107,7 \cdot q \cdot k} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} z = \infty \\ c = c^0, \end{array} \right.$$

wenn c^0 die ursprüngliche Concentration bedeutet.

Das dem stationären Zustande entsprechende Integral ist

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} c = c^0 - \frac{a \cdot b \cdot \zeta}{\sqrt{2}} \cdot e^{-\frac{x}{\zeta}} \cdot \cos \left(mt - \frac{x}{\zeta} + \frac{\pi}{4} \right) \\ \zeta = \sqrt{\frac{2k}{m}} \end{array} \right.$$

Also für $z = 0$

$$(6) \quad c_0 = c^0 - \frac{a \cdot b \cdot \zeta}{\sqrt{2}} \cdot \cos \left(mt + \frac{\pi}{4} \right)$$

ζ ist die Entfernung von der Elektrode, in welcher die Amplitude der Concentrationswelle auf $1/e$ des an der Elektrode stattfindenden Werthes reducirt ist. In den in den Versuchen vorkommenden Fällen ist diese Entfernung ein Bruchtheil eines Millimeters. Die Concentrationswellen sind ähnlich den Temperaturwellen, welche infolge des Wechsels der Jahreszeiten in den Boden eindringen.

§ 4. Der betrachteten Elektrode stehe als zweite eine als unendlich gross zu betrachtende gegenüber, so besteht an dieser stets die Concentration c^0 , und nach der Theorie der Concentrationsströme ist die elektromotorische Kraft der Polarisation

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} p = e \cdot \log \text{nat.} \frac{c_0}{c^0} \\ e = R \cdot \vartheta \cdot \frac{f}{w} \cdot \frac{A}{107,7} \cdot n. \end{array} \right.$$

R ist die Gasconstante, ϑ die absolute Temperatur, w die Werthigkeit des Metalles, f die Zahl der Ionen, in welche ein elektrolytisches Molecül dissociirt ist; in dem Ausdruck für e ist angenommen, dass alle Molecüle dissociirt sind. Mit Rücksicht auf (6) wird:

$$(8) \quad p = e \cdot \log \left\{ 1 - \frac{a \cdot b \cdot \zeta}{c^0 \sqrt{2}} \cdot \cos \left(mt + \frac{\pi}{4} \right) \right\}.$$

Sind die Concentrationsänderungen unendlich klein gegen die ursprüngliche Concentration c^0 :

$$p = -e \cdot \frac{a \cdot b \cdot \zeta}{c^0 \sqrt{2}} \cdot \cos \left(m t + \frac{\pi}{4} \right)$$

oder

$$(8a) \quad p = e \cdot \frac{a \cdot b \cdot \zeta}{c^0 \sqrt{2}} \cdot \sin \left(m t - \frac{\pi}{4} \right).$$

Die Vergleichung von (2a) mit (8a) liefert:

$$C = \frac{c^0 \sqrt{2}}{e b \zeta m}$$

oder

$$\frac{C}{q} = C_1 = \left(\frac{107,7}{A} \right)^2 \frac{1}{2,263 \cdot 10^{10}} \cdot \frac{w \sqrt{k}}{n^2 f \mathfrak{A}} \cdot \frac{c^0 \vartheta^0}{\sqrt{m \cdot \vartheta}}$$

oder

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} C_1 = 0,00410 \cdot \frac{w \sqrt{k}}{n^2 f \cdot \mathfrak{A}} \cdot \frac{\vartheta_0 c^0}{\vartheta \sqrt{m}} \\ \text{ferner} \\ \psi = \frac{\pi}{4}. \end{array} \right.$$

C_1 , die Capacität pro Quadratcentimeter, entspricht der von Hrn. Wien durch \mathfrak{C} , von Hrn. Orlich durch x bezeichneten Grösse. Wird als zweite Elektrode nicht eine unendlich grosse, sondern eine der ersten gleiche genommen, so wird die Capacität gleich $\frac{1}{2} C_1$.

Für Silberelektroden in Silbernitratlösung ist:

$$n = 0,5; \quad \mathfrak{A} = 169,7; \quad w = 0,1; \quad k = \frac{0,81}{86400}; \quad f = 2.$$

Für eine Temperatur von 18° ($\vartheta = 290,5$) ergibt sich alsdann

$$C_1 = 13,89 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{c^0}{\sqrt{m}} = 13,89 \cdot 10^7 \cdot \frac{c^0}{\sqrt{m}} \text{ mf.}$$

Für $m = 200 \cdot 2\pi$

$$c^0 = \frac{0,1697}{1000} (1 \text{ g Aequivalent in } 1000 \text{ l})$$

ergibt sich

$$C_1 = 664,8 \text{ mf.}$$

§ 5. Nach den Versuchen des Frl. Neumann zeigen Quecksilberelektroden in verdünnter Schwefelsäure, welche mit

Quecksilbersulfat gesättigt ist, sowie Silberelektroden in verdünnter Salpetersäure mit Zusatz von Silbernitrat ein dieser Theorie entsprechendes Verhalten; nur ist in Formel (9) 1 statt n^2 zu setzen.¹⁾ In dem erstgenannten Ergebniss sehe ich eine neue Bestätigung meiner Theorie des Lippmann'schen Capillarelektrometers, nach welcher hier die Zunahme der Oberflächenspannung bei kathodischer Polarisation bis 0,95 Volt, d. h. der aufsteigende Ast der Lippmann'schen Curve auf der durch die kathodische Polarisation herbeigeführten Concentrationsverminderung des an der Kathode gelösten Quecksilbersalzes beruht.²⁾

§ 6. In meiner ersten Mittheilung der § 1—4 auseinandergesetzten Theorie habe ich zur Prüfung der letzteren Versuche des Hrn. M. Wien³⁾ herangezogen; diese beziehen sich auf das Verhalten von Quecksilberelektroden in NaCl-Lösung, welche mit Calomel, das spurenweise in Lösung geht, gesättigt ist. Die Wien'schen Angaben schienen die Theorie zu bestätigen; doch hat sich in diese Angaben nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Wien ein Fehler eingeschlichen, infolge dessen die auf die Schwingungszahl 535 bezüglichen Werthe eine Aenderung erfahren (es ist für C_1 statt 538 629, für ψ statt $10^\circ 50' 29'' 20'$ zu setzen). Hierdurch kommt nun ein deutlicher Gang in die Abweichungen von der Theorie, und es zeigen daher diese Wien'schen Versuche nur eine Annäherung an das von der Theorie geforderte Verhalten.⁴⁾

§ 7. Ich habe früher gezeigt⁵⁾, dass sich in dem sauerstoffhaltigen Elektrolyten etwas von dem Metall der Elektroden als Metallsalz löst und daraus geschlossen, dass ein Theil der Polarisation von der durch den Strom bewirkten Concentrationsänderung dieses Metallsalzes herrührt. Entspringt die Polarisation ganz aus dieser Ursache, so muss nach dem Vorstehenden C_1 der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl umgekehrt

1) Vgl. E. Neumann, Wied. Ann. 67. p. 505. 1899.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 336. 1889; Wied. Ann. 41. p. 1. 1890. Andere Bestätigungen vgl. E. Warburg, Sitzungsber. der phys. Gesellsch. zu Berlin 17. p. 24. 1898.

3) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 37. 1896.

4) Vgl. darüber auch E. Neumann, l. c. 67. p. 532. 1899.

5) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 343. 1889.

proportional und $\psi = \pi/4$ sein. Das trifft in dem von Frl. Neumann behandelten Fällen zu, Quecksilberelektroden in NaCl-Lösung mit Calomelzusatz, sowie platinirte Platinelektroden in gesättigter NaCl-Lösung zeigen nach Hrn. M. Wien eine Annäherung an dieses Verhalten. Auch nicht annähernd ist die Forderung erfüllt für den Fall von Hg oder blanken Platinelektroden in den wässerigen Lösungen leichter Metallsalze, indem nach den Versuchen der Herren M. Wien und Orlich C_1 sich hier nur wenig mit der Schwingungszahl ändert und ψ viel kleiner als $\pi/4$ ist, nämlich $3-20^\circ$ beträgt.

In diesen Fällen sind also die an den Elektroden sich abspielenden Vorgänge nicht die von der obigen Theorie vorausgesetzten, sondern andere, deren experimentelle Klarstellung für die Theorie der Polarisation von Bedeutung ist.

Berlin, Physikal. Institut, 30. Januar 1899.

(Eingegangen 2. Februar 1899.)