5. Zur Theorie der galvanischen Polarisation; von A. Oberbeck.

In einer experimentellen Untersuchung über Polarisation und Widerstand einer galvanischen Zelle¹⁾ kommt F. Streintz zu dem Resultat, dass „*die Bestimmung der galvanischen Polarisation im ursprünglichen Stromkreis ein Ding der Unmöglichkeit ist.*“²⁾ Von diesem Urtheil werden auch diejenigen Methoden, bei denen Wechselströme angewandt werden, nicht angenommen.³⁾ Andererseits hat sich derselbe Physiker früher dahin ausgesprochen, dass „*man von einer Wippenmethode von vornherein keine zu irgend welchen Schlüssen geeigneten Werthe erwarten könnte.*“⁴⁾

Hiernach wäre also alle auf diesen Gegenstand verwandte Mühe vergeblich und würde es auch in Zukunft sein.

Inwieweit ist nun dieses vernichtende Urtheil gerechtfertigt?

Zunächst glaube ich, dass man die beiden Grenzfälle der Polarisation davon ausnehmen darf: die *Polarisation* durch sehr *starke* und durch sehr *schwache Ströme*.

Im ersten Falle erreicht die Polarisation einen oberen Grenzwert, welchem man experimentell sehr nahe kommen kann und wirklich nahe gekommen ist. Ausser älteren Arbeiten⁵⁾ möchte ich hierfür eine Untersuchung von E. Vogel⁶⁾ über die galvanische Polarisation von Nickel, Cobalt und Eisen anführen, durch welche mir die Existenz eines Polarisationsmaximums für die genannten Metalle sowie für Platin unzweifelhaft dargethan zu sein scheint.

1) F. Streintz, Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. zu Wien. 104. IIa. p. 834—855. 1895.

2) l. c. p. 855.

3) l. c. p. 847.

4) F. Streintz, Wied. Ann. 32. p. 127. 1887.

5) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität, 2. p. 692 ff. 1894.

6) E. Vogel. Dissertation Greifswald 1895; Wied. Ann. 55. p. 610—622. 1895.

Wird andererseits ein sehr schwacher Strom durch eine electrolytische Zelle geleitet, so erreicht die Polarisation in sehr kurzer Zeit nahezu die Höhe der primären, electromotorischen Kraft, sodass wir es mit einem Ladungsstrom zu thun haben, durch dessen Messung man die Capacität der Zelle erhalten kann. Wendet man in diesem Falle Wechselströme an, so kann man ebenfalls die Capacität der Zelle bestimmen; jedoch muss man darauf Rücksicht nehmen, dass dann der Widerstand der Zelle eine scheinbare Vergrösserung erfährt.¹⁾

Eine derartige Capacitätsbestimmung ist aber nichts anderes als eine Messung der Polarisation.

Für mittlere Polarisationen, besonders in dem Falle, wo die polarisirenden Kräfte zeitlich veränderlich sind, wird man allerdings zugeben müssen, dass eine eingehendere Erklärung derselben noch nicht gegeben werden kann. Hiernach dürfte es zur Zeit hauptsächlich auf eine Ausarbeitung der theoretischen Vorstellungen ankommen.

Die folgenden Bemerkungen enthalten einen Versuch einer solchen Weiterführung der Theorie der Polarisation. Dieselben sind durch eine Untersuchung von O. Wiedeburg²⁾ angeregt und führen zu denselben Resultaten, welche der genannte Physiker auf einem anderen Wege abgeleitet hat.

Ich gehe dabei von den oben erwähnten Grenzfällen aus und lege die folgenden Annahmen zu Grunde.

1. Bei Anwendung schwacher, polarisirender Kräfte verhält sich eine electrolytische Zelle wie ein Condensator (genauer wie zwei hintereinander geschaltete Condensatoren).

2. Bei stärkeren Kräften ist diese Vorstellung nur noch annähernd richtig. Jedenfalls ist die Capacität des Condensators als Function der eintretenden Polarisation anzusehen. Sie wächst mit derselben.³⁾

3. Die Capacität wird unendlich gross, wenn ein oberer Grenzwert der polarisirenden Kraft erreicht ist. Derselbe fällt mit dem Polarisationsmaximum zusammen. Die polari-

1) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 37—72. 1896.

2) O. Wiedeburg. Habilitationsschrift Leipzig 1893; Wied. Ann. 55. p. 302—345. 1894.

3) Vergl. A. Oberbeck, Wied. Ann. 19. p. 647. 1883.

sirte Zelle wirkt von dort an, wie eine constante, dem primären Strom entgegen gerichtete Kette.

4. Neben diesen directen Wirkungen des polarisirenden Stromes verläuft eine Erscheinung, welche als freiwillige Depolarisation bezeichnet wird und welche darin besteht, dass ein Theil der polarisirend wirkenden Ionen mit der Zeit unwirksam wird. Leider kennen wir die Einzelheiten dieses Vorganges noch wenig. Die einzelnen Metalle unterscheiden sich jedenfalls in dieser Beziehung sehr erheblich voneinander. Ich brauche dabei nur an Aluminium und Nickel auf der einen, Platin und Silber auf der anderen Seite zu erinnern. Man hat früher dieser Erscheinung eine zu geringe Bedeutung zugeschrieben und besonders angenommen, dass sie bei Wechselströmen vernachlässigt werden könnte. Dies scheint in den meisten Fällen aber nicht erlaubt zu sein.

Sehen wir zunächst von dieser freiwilligen Depolarisation ab, so gestalten sich die Gleichungen für die Polarisation auf Grund der angeführten Annahmen sehr einfach.

Unter allen Umständen gilt die Gleichung:

$$wi = E - p$$

nach dem Ohm'schen Gesetz.

Ferner erfüllen wir die specielle Annahme 1. durch die Gleichung:

$$c \frac{dp}{dt} = i$$

worin c die constante Capacität der Zelle bedeutet.

Der allgemeineren Annahme 2. entsprechend soll aber diese Capacität mit der Polarisation zunehmen.

An Stelle von c ist also zu setzen: $c/f(p)$, wo die Funktion f so beschaffen sein muss, dass sie $p=0$ 1 ist und für einen endlichen Werth: $p=P$, Null wird.

Demnach ist zu setzen:

$$\frac{c}{f(p)} \frac{dp}{dt} = i.$$

Versuchsweise kann man

$$f(p) = 1 - \frac{p}{P}$$

annehmen.

Dann gelten also die beiden Gleichungen:

$$(1) \quad wi = E - p,$$

$$(2) \quad c \frac{dp}{dt} = \left(1 - \frac{p}{P}\right)i.$$

Man übersieht aus denselben, dass nach Schluss einer constanten Kette die Polarisation in *zwei* Fällen constant wird ($dp/dt = 0$).

Der erste Fall tritt ein, wenn E kleiner als P ist. Dann ist:

$$p = E, \quad i = 0.$$

Im zweiten Falle, wenn E grösser als P ist, so ist:

$$i = \frac{E - P}{w}, \quad p = P.$$

Berücksichtigt man die freiwillige Depolarisation — was jedenfalls immer geschehen muss —, so ist in der Gleichung (2) ein Glied hinzuzufügen, welches einer Abnahme der bestehenden Polarisation entspricht, wenn der polarisirende Strom unterbrochen wird. Hierfür ist in vielen Fällen die Theorie der Diffusion heranzuziehen. Ich will mich in dieser kurzen Skizze an eine Annahme Wiedeburg's halten, welche häufig mit einiger Annäherung zutreffen wird, an die Annahme, dass die Abnahme der Polarisation der vorhandenen Polarisation proportional ist.

Dann erhält man das Gleichungssystem:

$$(3) \quad wi = E - p,$$

$$(4) \quad c \frac{dp}{dt} = \left(1 - \frac{p}{P}\right)i - \kappa p. \quad ^1)$$

Dass diese Gleichungen durch eine Reihe experimenteller Untersuchungen bestätigt werden, hat Wiedeburg in der angeführten Abhandlung gezeigt. Ich erwähne hier nur die folgenden beiden Beispiele.

1. Die Polarisation durch einen Strom von hoher, electromotorischer Kraft kann als Function der Stromstärke durch die Formel:

$$p = \frac{Pi}{i + \kappa}$$

1) Vgl. O. Wiedeburg. Wied. Ann. 55. p. 322. 1894.

ausgedrückt werden. Man nähert sich also durch Steigerung der Stromstärke dem Polarisationsmaximum asymptotisch. In manchen Fällen kommt man demselben sehr nahe; in anderen, besonders bei Benutzung kleiner Electroden, treten Hindernisse ein (z. B. die starke Erwärmung der Flüssigkeit), sodaß man den Grenzwert praktisch nicht erreichen kann.

2. Die Depolarisation nach Entfernung der primären Kette erfolgt in vielen Fällen, sowohl im offenen, als im geschlossenen Stromkreis nach den angeführten Formeln.

Ferner will ich selbst noch folgendes hinzufügen.

1. Bei Anwendung der obigen Gleichungen auf sehr schwache Polarisation, wobei p/P gegen 1 zu vernachlässigen ist, ergibt sich für die Stromstärke, wenn der Stromkreis im Augenblick $t = 0$ geschlossen wird:

$$i = i_1 + i_2 = \frac{E}{1 + w\kappa} e^{-\alpha t} + \frac{E\kappa}{1 + w\kappa},$$

wo

$$\alpha = \frac{1 + w\kappa}{w c} \text{ ist.}$$

Die Stromstärke besteht also aus einem schnell ablaufenden Stromstoss (i_1) und aus einem constanten Reststrom (i_2). Ersterer giebt den Gesamtstrom:

$$J = \int_0^{\infty} i_1 dt = \frac{c E}{(1 + w\kappa)^2}.$$

Hierdurch wird die Auffassung dieser Erscheinung, welche R. Krüger¹⁾ seiner experimentellen Untersuchung zu Grunde gelegt hat, bestätigt. Es zeigt sich allerdings, dass an den nach der Formel $c = E/J$ berechneten Capacitäten eine Correction anzubringen wäre.

2. Die obigen Gleichungen, auf die Versuche von M. Wien angewandt, zeigen, dass man den Vorgang so aufzufassen hat, als ob der Widerstand der polarisirten Zelle eine scheinbare Vergrößerung erfahren hat.

Allerdings stimmen dieselben nicht mit den weiteren Einzelheiten seiner Versuchsergebnisse überein, sodass die Be-

1) R. Krüger, Untersuchungen über die Capacität von Metallplatten in Salzlösungen. Dissertation Greifswald, 1889; G. Wiedemann, Lehre von der Electricität, 2. p. 790. 1894.

rücksichtigung der freiwilligen Depolarisation hierbei wohl noch in etwas anderer Weise stattfinden muss.

3. Die Gleichungen (3) und (4) erklären die Versuchsergebnisse von F. Streintz, aus denen er die Verurtheilung aller Untersuchungen über Polarisation im geschlossenen Stromkreis herleitet, vollständig.

Streintz schickt durch eine Zelle, welche mehr oder weniger stark durch einen constanten Strom polarisirt wird, einen Inductionstrom, dessen Gesamtintensität gemessen wird. Hierauf wird nach Ausschaltung der Zelle ein Strom von gleicher electromotorischer Kraft durch denselben Stromkreis gesandt und soviel Widerstand eingeschaltet, dass die Intensität dieselbe ist, wie zuvor.

Dabei zeigt sich, dass im Falle einer schwachen Polarisation der Zelle der Ersatzwiderstand sehr gross ist, mit der Polarisation abnimmt, bei starker Polarisation constant wird und vermuthlich dem wahren Widerstand der Zelle gleichkommt.

Auf diesen Versuch wollen wir die oben entwickelte Theorie anwenden.

Zu diesem Zwecke werden die Gleichungen (3) und (4) mit dt multiplicirt und zwischen den Grenzen Null und ϑ integrirt. Dies giebt:

$$w \int_0^{\vartheta} i dt = \int_0^{\vartheta} E dt - \int_0^{\vartheta} p dt$$

$$c \int_0^{\vartheta} \frac{dp}{dt} dt = \int_0^{\vartheta} \left(1 - \frac{p}{P}\right) i dt - \kappa \int_0^{\vartheta} p dt.$$

Nach der Zeit ϑ möge der Inductionstoss vollständig verlaufen sein.

Eine dauernde Aenderung des Polarisationszustandes sei nicht eingetreten. Also ist:

$$\int_0^{\vartheta} \frac{dp}{dt} dt = 0.$$

Den ganzen, am Galvanometer gemessenen Inductionsstrom bezeichnen wir mit

$$J = \int_0^{\vartheta} i dt.$$

Das Integral

$$\int_0^{\vartheta} i \left(1 - \frac{p}{P}\right) dt$$

kann man zwar nicht ausführen. Es lässt sich nur übersehen, dass dasselbe einen Werth besitzt, welcher kleiner ist als J . Wir wollen ihn mit λJ bezeichnen. Dann ist schliesslich:

$$\left(w + \frac{\lambda}{\kappa}\right) J = \int_0^{\vartheta} E dt.$$

Hiermit ist eine scheinbare Widerstandsvergrösserung um den Betrag λ/κ nachgewiesen, von der sich sofort übersehen lässt, dass sie für schwache Polarisation am grössten ist und in der Nähe des Polarisationsmaximums bez. oberhalb desselben verschwindet.

Der Hauptsache nach finden also die Versuchsergebnisse von Streintz ihre Erklärung durch die vorangeschickten, theoretischen Erörterungen.

Die bisherigen Untersuchungen über Polarisation sind also keineswegs unfruchtbar gewesen. Sie haben vielmehr zu Vorstellungen über das Wesen derselben geführt, welche im ganzen zutreffend sind und nur in ihren Einzelheiten noch weiter durchgearbeitet werden müssen.

Tübingen, Physikal. Inst. d. Universität, 20. Juni 1897.