

3. *Die Polarisation galvanischer Elemente bei Gegenwart von festem Salz; von W. Jaeger.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Für den Gebrauch von Normalelementen zu genauen Messungen ist die Kenntnis der Polarisationerscheinungen von wesentlicher Bedeutung; es ist notwendig zu wissen, wie die elektromotorische Kraft der Elemente durch einen Strom von bestimmter Stärke beeinflusst wird, oder auch, welcher Strom ihnen zugemutet werden kann, ohne daß die Änderung der elektromotorischen Kraft eine vorgeschriebene GröÙe überschreitet, ferner wie die durch den Strom entstandene Polarisation wieder verschwindet oder wie schnell das Element sich wieder erholt.

Über diese Erscheinungen lassen sich theoretische Betrachtungen, die auch mit den tatsächlichen Vorgängen im Einklang zu sein scheinen, anstellen, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, daß die Polarisation eines Elementes in erster Linie auf Konzentrationsänderungen im Elektrolyt beruhen und Polarisation durch Gasentwicklung ausgeschlossen ist. In der Tat müssen ja beim Stromdurchgang infolge der Elektrolyse Konzentrationsänderungen an den Elektroden entstehen, die eine der entstandenen Konzentrationskette entsprechende elektromotorische Gegenkraft erzeugen.

Diese elektrolytische Polarisation — und zwar sowohl der zeitliche Verlauf ihres Entstehens, wie auch ihr eventueller definitiver Wert im Gleichgewichtszustand und ihr Verschwinden nach dem Aufhören des polarisierenden Stromes — wird, wie man ohne weiteres einsieht, verschieden ausfallen müssen, je nachdem der Elektrolyt einen festen Bodenkörper enthält oder nicht.

Die vorliegenden Betrachtungen beziehen sich hauptsäch-

lich auf die Polarisation in Gegenwart eines festen Bodenkörpers.¹⁾

Im allgemeinen wird ein Teil der Konzentrationsänderungen durch Konvektionsströme im Elektrolyt beseitigt werden; für die theoretischen Betrachtungen muß man diesen zufälligen Faktor natürlich ausschließen, ebenso muß man auch bei Messungen der elektrolytischen Polarisation, die eine allgemeine Geltung haben sollen, die Verhältnisse so gestalten, daß keine Konvektion stattfindet.

Es bleibt dann im Fall der Abwesenheit festen Salzes nur die Diffusion übrig, die der Konzentrierung bez. Verdünnung der Flüssigkeit entgegenwirkt; bei Gegenwart festen Salzes wird sich außerdem von dem festen Bodenkörper lösen, wenn der Elektrolyt durch den Strom verdünnt wird, andererseits wird Salz auskristallisieren, wenn die Konzentration der Lösung über den Sättigungspunkt steigt.

Bei einem galvanischen Element hat man es mit mehreren elektrolytischen Vorgängen zu tun. Die Gesamtpolarisation ist die Summe mehrerer Einzelpolarisationen; z. B. ist beim Kadmiumelement die Polarisation in der Hauptsache die Differenz der Polarisation am Kadmium-Amalgampol infolge Konzentrationsänderung der Kadmiumsulfatlösung und der Polarisation am Quecksilberpol durch Konzentrationsänderung der Merkursulfatlösung. Hierzu kommen eventuell noch die auch als elektrolytische Polarisation aufzufassenden Konzentrationsänderungen der Pole selbst.

Experimentelles.

Die vorliegenden Betrachtungen wurden angeregt durch Versuche über Polarisation, die vor längerer Zeit Verfasser gemeinsam mit Hrn. Lindeck an Kadmium-Normalelementen mit festem Kadmiumsulfat angestellt hat, die aber nicht abgeschlossen und deshalb nicht näher mitgeteilt wurden.²⁾ Zum

1) Die Polarisation von Konzentrationselementen ohne festen Bodenkörper ist für bestimmte Fälle zwecks Ermittlung der Diffusionskonstante eingehend behandelt bei H. F. Weber, Wied. Ann. 7. p. 469 u. 536. 1879; Henry J. S. Sand, Zeitschr. f. phys. Chem. 35. p. 641. 1900 (auch Phys. Soc. 11. Juli 1900); vgl. auch W. Seitz, Wied. Ann. 64. p. 759. 1898.

2) Tätigkeitsber. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt, Zeitschr. f. Instrumentenk. 23. p. 119. 1903 und Zeitschr. f. Elektrochemie 8. p. 486. 1902.

besseren Verständnis der folgenden theoretischen Betrachtungen möchte ich im Einvernehmen mit Hrn. Lindeck zunächst diese Versuche in ihren Hauptergebnissen kurz referieren.

Am bemerkenswertesten ist das Resultat, daß für die Gesamtpolarisation der erwähnten Elemente in erster Linie die Polarisation am Kadmiumamalgampol in Betracht kommt, während die Polarisation am Quecksilberpol von geringem Einfluß ist und rasch verschwindet. Die Elemente wurden bei den Messungen durch einen konstanten kleinen Strom polarisiert und dann der Ablauf der Polarisation an den einzelnen Polen mittels eines Kompensationsapparates bestimmt, nachdem der entsprechende Pol eines unpolarisierten Elementes, der als Normalpol diente, entgegengeschaltet war.

Man erhielt dann für den Ablauf der Polarisation Kurven nach Art der Fig. 1, welche für ein Kadmium-Normalelement

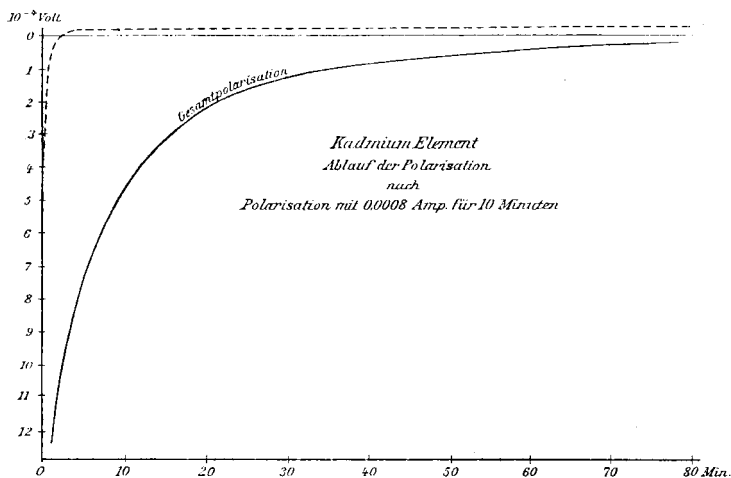


Fig. 1.

von gebräuchlicher Größe mit festem Bodenkörper beobachtet wurde, nachdem dasselbe vorher 10 Min. lang durch einen konstanten Strom von 0,8 Milliamp. polarisiert worden war. In dieser Figur ist als Abszisse die Zeit in Minuten aufgetragen, als Ordinate die Polarisation (Differenz gegen den Normalpol) in 10^{-4} Volt. Der Gesamtpolarisation entspricht die ausgezogene Kurve, der Polarisation des Hg-Poles die

punktierte Kurve; die Anfangspolarisation beim Unterbrechen des Stromes war nicht gemessen worden; die Polarisation durch Konzentrationsänderung in den Elektroden selbst scheint sehr klein zu sein. Aus den zahlreichen Versuchen ging hervor, daß bei demselben Element einer bestimmten Stromstärke eine bestimmte Maximalpolarisation entsprach, die in relativ kurzer Zeit erreicht wurde und in der angegebenen Weise entsprechend rasch wieder verschwand.¹⁾

Wenn keine festen Salze im Elektrolyt vorhanden sind, so folgt aus den Diffusionsgesetzen (vgl. die zitierten Arbeiten von Weber etc.), daß die Polarisation sich theoretisch schließlich der Größe der polarisierenden elektromotorischen Kraft nähert und nach dem Unterbrechen des Stromes durch Diffusion wieder verschwindet, was unter Umständen sehr lange Zeit in Anspruch nimmt.

Das Verhalten der Elemente bei Gegenwart fester Salze ist also ganz verschieden von demjenigen bei bloßer Diffusion.

Für die theoretischen Betrachtungen ist es zunächst ausreichend, die Polarisation eines einheitlichen Elektrolyts mit zwei gleichartigen umkehrbaren Polen (öfter auch als „unpolarisierbare“ Pole bezeichnet) zu untersuchen.

Differentialgleichung für die Konzentrationsänderung.

Um die Vorstellung zu fixieren, sei für die folgenden Betrachtungen angenommen, daß der zu polarisierende Elektrolyt in eine zylindrische, sehr lange (praktisch unendlich lange) Glasröhre vom Querschnitt q eingeschlossen sei, die gleichmäßig mit gleich großen Körnern des fein zerteilten festen Salzes ausgefüllt ist (Fig. 2).²⁾ An beiden Enden A und B befinden sich die aus dem Metall des Salzes bez. dem Amalgam bestehenden Elektroden, ebenfalls vom Querschnitt q ; z. B. Kadmiumamalgam bei einem Elektrolyt aus gesättigter Kadmiumsulfatlösung mit fein zerteilten Kristallen von $\text{CdSO}_4, \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$.

1) Ähnliche Polarisationskurven sind auch neuerdings von anderer Seite beobachtet worden; vgl. S. J. Barnett, Phys. Rev. 18. p. 104. 1904.

2) Für die Anstellung der Versuche wird die Röhre zur Vermeidung von Konvektionsströmen besser senkrecht zu stellen sein.

Wird die Röhre in der Pfeilrichtung vom positiven Strom durchflossen, so wird die Lösung an der Kathode *A* also verdünnter, an der Anode *B* konzentrierter, als dem Sättigungszustand entspricht, indem bei *A* fortwährend eine der Stromstärke äquivalente Menge des Metalls niedergeschlagen, bei *B* aufgelöst wird. Die bei *A* in jedem Zeitmoment verschwindende

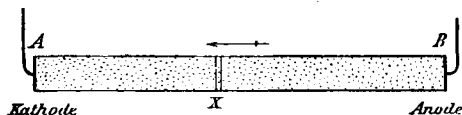


Fig. 2.

und bei *B* hinzukommende Salzmenge ist durch die Stromstärke und die Ionengeschwindigkeiten in bekannter Weise definiert. Dadurch sind die Bedingungen für die Grenzschichten gegeben.¹⁾

Nach Ablauf einer bestimmten Zeit *t* nach dem Schließen des als konstant angenommenen Stromes erhält man eine bestimmte Konzentrationsverteilung im Robre. Es möge nun zur Zeit *t* eine unendlich dünne Schicht an der Stelle *x* des Rohres (von *A* aus gerechnet) betrachtet werden; dieselbe sei als homogen erfüllt angesehen von den feinen Kristallen des festen Salzes. An dieser Stelle sei die Konzentration der Lösung in diesem Zeitmoment gleich *c* (Masse Salz in der Volumeneinheit der Lösung), während die Sättigungskonzentration bei der betreffenden Temperatur gleich *c*₀ sei. Das Konzentrationsgefälle ist dann $\partial c / \partial x$. Infolge der Diffusion ändert sich daher die Konzentration in der Zeiteinheit um $D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$, wenn *D* die Diffusionskonstante bedeutet. Andererseits aber ändert sich die Konzentration *c* noch dadurch, daß sich von dem in der Schicht *x* befindlichen Salz eine gewisse Menge in der Zeiteinheit löst, falls sich *x* in der Nähe der Elektrode *A* befindet, anderenfalls wenn es sich in der Nähe von *B* befindet, wo die Lösung übersättigt ist, daß sich Salz mit einer gewissen Geschwindigkeit ausscheidet. Für diesen Vorgang kann die Konzentration innerhalb der Schicht von der Dicke *dx* als gleich groß betrachtet werden.

1) Vgl. hierzu die Ausführungen von H. F. Weber, l. c. p. 540.

Die Geschwindigkeit, mit der sich ein Kristall in einer Lösung auflöst, bez. mit der sich Salz auf ihm niederschlägt, hängt offenbar von dem Konzentrationsunterschied $(c - c_0)$ ab.

Eine gleichmäßige Auflösungsgeschwindigkeit derart, wie sie hier in Betracht kommt, kann man sich etwa dadurch realisiert denken, daß man einen kleinen Kristall in einer großen Menge der betreffenden Lösung fortwährend so rasch bewegt, daß die Umgebung stets dieselbe Konzentration behält. Die in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit gelöste Salzmenge wird dann konstant sein; dasselbe darf man wohl auch für die Ausscheidung des Salzes annehmen. Es möge nun angenommen werden, daß für kleine Konzentrationsdifferenzen diese Geschwindigkeit proportional der Differenz $(c_0 - c)$ sei, in analoger Weise, wie bei der äußeren Wärmeleitung nach dem Newtonschen Gesetz die Abkühlungsgeschwindigkeit der Temperaturdifferenz proportional gesetzt wird. Bezeichnet also a eine von der Flächengröße der Kristalle in der Volumeneinheit der Lösung und von der Natur des Salzes abhängige Größe, so ist die Konzentrationsänderung im Querschnitt x in der Zeiteinheit gleich $a(c_0 - c)$, wo a verschiedene Werte hat (a_1 und a_2), je nachdem sich Salz löst oder abscheidet.

Für die Gesamtänderung der Konzentration erhält man also eine ganz analoge Differentialgleichung, wie bei der Wärmeleitung in einem zylindrischen Stabe, wenn äußere Wärmeleitung vorhanden ist. Die Differentialgleichung lautet somit

$$(1) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = -a(c - c_0) + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Hierzu kommen zwei Grenzbedingungen, eine für $t = 0$ und eine für $x = 0$.

Die Grenzbedingungen sind verschieden, je nachdem man die Entstehung der Polarisation, ihren Gleichgewichtszustand, oder den Ablauf der Polarisation nach Aufhören des polarisierenden Stromes betrachtet.

Diese drei Fälle seien im folgenden zunächst allgemein, d. h. für eine beliebige Stelle x der Röhre behandelt, die Vorgänge an den Grenzflächen ergeben sich dann als Spezialfälle für $x = 0$.

Die Konstante a hat die Dimension $(1/t)$ und bedeutet die Konzentrationsänderung in der Zeiteinheit, wenn der Konzentrationsunterschied 1 ist. Die Diffusionskonstante D (Dimension (l^2/t)) ist, wie gewöhnlich, definiert als die Menge des Salzes, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit geht, wenn das Konzentrationsgefälle 1 ist.

Allgemeine Lösung.

1. Entstehung der Polarisation.

Für die folgenden Betrachtungen sei die Röhre (Fig. 2) als unendlich lang angenommen, so daß nur die Elektrode an der Begrenzung $x = 0$ in Betracht kommt. Bei dem in der Figur angegebenen Fall ist die Stelle $x = 0$ die Kathode, durch Umkehren des Stromes wird sie zur Anode; die Betrachtungen sind für beide Fälle im allgemeinen dieselben, nur die Konstanten werden zum Teil andere.

Für die Grenzbedingung an der Stelle $x=0$ hat man das Konzentrationsgefälle an dieser Stelle $(\partial c/\partial x)_{x=0}$ einzuführen; die durch Diffusion zugeführte Salzmenge ist also in der Zeiteinheit $Dq(\partial c/\partial x)_{x=0}$, wo q den Querschnitt bedeutet (p. 729). Diese Menge ist gleich der durch den (konstanten) Strom J fortgeschafften Menge, also im Fall, daß $x = 0$ die Kathode darstellt, gleich $JA \frac{v}{u+v}$, wenn A das elektrochemische Äquivalent des betreffenden Salzes, u und v die Geschwindigkeiten des Kations und Anions bedeuten. Man erhält also die Grenzbedingung

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{JA}{qD} \cdot \frac{v}{u+v} = C_1.$$

Wird die Grenzfläche zur Anode gemacht, so erhält man in analoger Weise

$$C_2 = - \frac{JA}{qD} \cdot \frac{u}{u+v}.$$

Im folgenden werden beide Fälle gemeinsam betrachtet, und allgemein $\partial c/\partial x = C$ gesetzt. Zur Zeit $t=0$ ist überall $c=c_0$, also $\partial c/\partial x = 0$. Wir erhalten somit die Grenzbedingungen

$$(2) \quad \begin{cases} \text{für } x = 0 \text{ ist } \frac{\partial c}{\partial x} = C, \\ \text{,, } t = 0 \text{ ist } \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \end{cases}$$

wobei C die angegebenen Werte hat.

Die Differentialgleichung (1) p. 731 kann man durch Einführung der GröÙe $z = c e^{-a t}$ bekanntlich auf die einfachere Form $\partial z / \partial t = D \cdot \partial^2 z / \partial x^2$ zurückführen, für welche die Integrale unter Berücksichtigung der entstehenden Grenzbedingungen aus den bekannten Wärmeleitungsproblemen abgeleitet werden können.

Das Integral lautet im vorliegenden Fall

$$(3) \quad c - c_0 = C \sqrt{\frac{D}{a}} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^0 e^{-\frac{a x^2}{4 D v^2}} \cdot e^{-v^2} dv.$$

Daß dies Integral den Grenzbedingungen genügt, sieht man, wenn man in den Ausdruck für $\partial c / \partial x$ einsetzt

$$y = \sqrt{\frac{a}{D}} \cdot \frac{x}{2v};$$

man erhält dann

$$(4) \quad \frac{\partial c}{\partial x} = C \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{D}t}}^{\infty} e^{-y^2} e^{-\frac{a x^2}{4 D y^2}} dy.$$

Für $x = 0$ wird dies gleich C , da

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = 1$$

ist; für $t = 0$ wird ferner $\partial c / \partial x = 0$.

Für $x = \infty$ erhält man aus (3) $c = c_0$.

2. Stationärer Zustand.

Für $t = \infty$ erhält man aus (3) ein bestimmtes Integral, das dem stationären Zustand entspricht, der asymptotisch erreicht wird.

Es ist dann

$$(5) \quad c - c_0 = -C \sqrt{\frac{D}{a}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{a x^2}{4 D v^2}} \cdot e^{-v^2} dv.$$

Andererseits erhält man aus der Differentialgleichung, wenn $\partial c / \partial t = 0$ gesetzt wird:

$$(6) \quad c - c_0 = -C \sqrt{\frac{D}{a}} \cdot e^{-\sqrt{\frac{a}{D}} x}.$$

Beide Ausdrücke sind, wie man nachweisen kann, identisch.

Von dem Faktor $e^{-\sqrt{(a/D)} x}$, also von dem Verhältnis a/D hängt es ab, wie tief die Konzentrationsänderung in das Innere des Elektrolyts sich erstreckt. Je feiner zerteilt und je zahlreicher die Kristalle sind, also je größer a ist, desto steiler wird die e -Funktion abfallen.

3. Ablauf der Polarisation.

Als Grenzbedingung zur Zeit $t = 0$, d. h. bei der Unterbrechung des Stromes, hat zu gelten, daß die Konzentrationsverteilung dem stationären Zustand (unter 2) entspricht, d. h. es muß sein für $t = 0$:

$$c - c_0 = -C \sqrt{\frac{D}{a}} \cdot e^{-\sqrt{\frac{a}{D}} x}.$$

Der Vorgang für $x = 0$ soll gefunden werden, kann also nicht als Grenzbedingung eingeführt werden. Dagegen muß für $x = \infty$ stets $c = c_0$ sein.

Diesen Bedingungen, sowie der Differentialgleichung genügt eine dem Integral (3) analoge Lösung; es ist

$$(7) \quad c - c_0 = -C \sqrt{\frac{D}{a}} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{at}}} e^{-\frac{a v^2}{4 D v^2}} \cdot e^{-v^2} dv.$$

Für $t = \infty$ wird c auch an der Grenzfläche ($x=0$) wieder gleich c_0 , d. h. der ursprüngliche Zustand, bei dem in der ganzen Röhre $c = c_0$ ist, wird schließlich wieder erreicht.

4. Spezialfall; Abwesenheit festen Salzes.

Wenn kein festes Salz zugegen ist, hat man $a = 0$, mit Ausnahme des Falles, daß an der Anode bereits eine gesättigte Lösung vorhanden ist, die keine Übersättigung zuläßt. Bei vielen Salzen, wie z. B. Kadmiumsulfat, tritt leicht Übersättigung ein, so daß auch in diesem Fall dann $a = 0$ zu setzen

wäre. Die der Entstehung der Polarisation entsprechende Konzentrationsänderung geht dann nach der Formel

$$(8) \quad c - c_0 = C \left[x \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-v^2} dv - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \right]$$

vor sich.

An der Grenzfläche $x = 0$ erhält man

$$c - c_0 = -C \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt}.$$

Die Konzentrationsdifferenz wächst also bei konstantem Strom fortwährend mit \sqrt{t} .

Konzentrationsänderung an den Elektroden.

Für die Polarisation kommt nur die Konzentrationsänderung an der Grenzfläche $x=0$ in Betracht, die man aus den Formeln (3), (6), (7), (8) durch Nullsetzen von x erhält.

Es ergibt sich dann:

1. bei der Entstehung der Polarisation

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} c - c_0 &= C \sqrt{\frac{D}{a}} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{\sqrt{a}t}}^0 e^{-v^2} dv \\ &= -C \sqrt{\frac{D}{a}} \cdot \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{\sqrt{a}t}}^{\infty} e^{-v^2} dv \right], \end{aligned} \right.$$

2. im stationären Zustand (vgl. p. 732):

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} c - c_0 &= -C \sqrt{\frac{D}{a}} = -\frac{JA}{q\sqrt{D}a_2} \cdot \frac{v}{u+v} \text{ für die Kathode} \\ \text{bez.} \quad &+ \frac{JA}{q\sqrt{D}a_1} \cdot \frac{u}{u+v} \text{ für die Anode,} \end{aligned} \right.$$

3. beim Ablauf der Polarisation:

$$(11) \quad c - c_0 = -C \sqrt{\frac{D}{a}} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{\sqrt{a}t}}^{\infty} e^{-v^2} dv.$$

Der Endzustand der Polarisierung hängt also von Da ab, während der zeitliche Verlauf derselben durch a allein bestimmt ist. Für a ist a_1 oder a_2 zu setzen, je nachdem die Anode oder Kathode in Betracht kommt.

Für die Entstehung und das Verschwinden der Konzentrationsänderung ist maßgebend das Integral:

$$(12) \quad \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{at}}^{\infty} e^{-v^2} dv,$$

dessen Werte aus Tafeln entnommen werden können.¹⁾

Für $t=0$ ist das Integral bekanntlich gleich 1, und entspricht dann dem Maximalwert der Konzentrationsänderung (Gleichung (10)).

Der Differentialquotient ist gleich $-e^{-at}/\sqrt{\pi at}$ und wird für $t=0$ gleich $-\infty$. Im ersten Augenblick geht also die Konzentrationsänderung sowohl bei der Entstehung, wie beim Verschwinden der Polarisierung unendlich rasch vor sich.

Für große Werte von at ist das Integral angenähert $e^{-at}/\sqrt{\pi at}$ und nähert sich asymptotisch der Null.

In der folgenden Tabelle sind einige den erwähnten Tafeln entnommene zusammengehörige Werte von $z=at$ und

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{z}}^{\infty} e^{-v^2} dv$$

zusammengestellt, die in Fig. 3 graphisch aufgetragen sind.²⁾

1) André Markoff, Table des Valeurs de l'intégrale

$$\int_x^{\infty} e^{-t^2} dt,$$

Petersburg 1888 (Leipzig, Voss' Sortiment); ferner Tafeln für

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$$

von Jos. Burgess, Trans. of the Roy. Soc. of Edinburgh **39**, p. 257. 1900.

2) Mit umgekehrtem Vorzeichen, um den Vergleich des Kurvenverlaufes mit Fig. 1 zu erleichtern.

Tabelle für $y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-v^2} dv$.

$x = at$	Integral y	$x = at$	Integral y	$x = at$	Integral y
0,000	1,00000	1,210	0,11980	4,840	0,00186
0,010	0,88755	1,440	0,08969	5,290	0,00114
0,040	0,77730	1,690	0,06599	5,760	0,00069
0,090	0,67139	1,960	0,04772	6,250	0,00041
0,160	0,57161	2,250	0,03390	6,760	0,00024
0,250	0,47951	2,560	0,02365	7,290	0,00014
0,360	0,39614	2,890	0,01621	7,840	0,00008
0,490	0,32220	3,240	0,01091	8,410	0,00004
0,640	0,25791	3,610	0,00721	9,000	0,00002
0,810	0,20309	4,000	0,00469	9,610	0,00001
1,000	0,15730	4,410	0,00298	10,240	0,00001

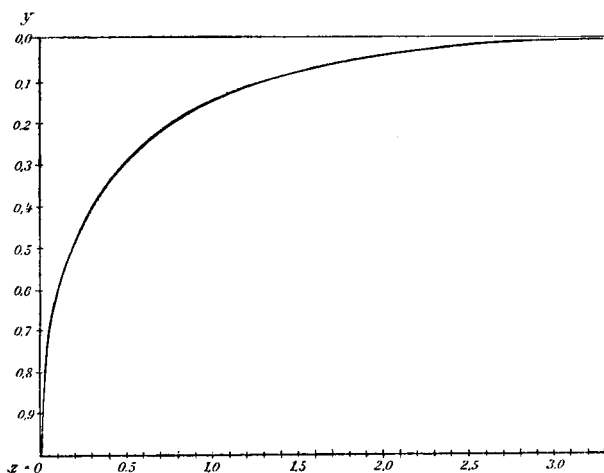


Fig. 3.

Die Kurve stellt also den zeitlichen Verlauf der Konzentrationsänderung an der Grenzfläche dar. Um daraus die Größe der galvanischen Polarisation zu erhalten, muß man noch die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Konzentration der Lösung kennen.

Für *sehr verdünnte Lösungen* ist bekanntlich die elektromotorische Kraft proportional der Größe $\log nat c/c_0$. Für

kleine Konzentrationsänderungen kann man dann $\log(1 + \delta) = \delta$ setzen; in diesem Falle ist der Verlauf der elektrolytischen Polarisation selbst proportional dem obigen Integral und die Kurve stellt dann auch den Verlauf der Polarisation selbst dar; man kann diese dann mit Hilfe der Nernstschen Formel aus der Konzentrationsdifferenz berechnen. Bei größeren Konzentrationen gilt dies nur noch angenähert.

Für verdünnte Lösungen ist die maximale Polarisation somit proportional der Stromdichte J/q und umgekehrt proportional \sqrt{a} zu setzen, wobei a eine Funktion der Oberfläche der Kristallkörner in der Volumeneinheit ist. Aus der Beobachtung der maximalen Polarisation bei gegebener Stromdichte und der Kurve für ihre Entstehung bez. ihren Ablauf, die durch das Integral dargestellt werden, können dann die Konstanten D und a direkt berechnet werden, während für konzentriertere Lösung hierzu noch die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Konzentration der Lösung bez. die Dampfspannungskurve der Salzlösung bekannt sein muß.

Polarisation von Elementen.

Die Polarisation der Elemente ist, wie erwähnt, in der Hauptsache gleich der Differenz der Polarisationen, die infolge der Konzentrationsänderungen am positiven und negativen Pol entstehen.

Nach den vorhergehenden Betrachtungen sind nun die in Fig. 1 dargestellten Polarisationsvorgänge wohl erklärlich; qualitativ zeigen die Kurven einen ähnlichen Verlauf, wie die theoretisch gefundene. Quantitative Bestimmungen müssen vorbehalten bleiben. Die Lösung des Merkurosulfats ist so verdünnt, daß für dieses die Nernstsche Formel direkt in Anwendung kommen kann. Daß die Polarisation im Quecksilberpol relativ so klein ist und vor allem so rasch abläuft, ist wohl in erster Linie eine Folge davon, daß die Kristalle des Merkurosulfats so außerordentlich klein sind (die einzelnen Kristalle haben etwa die Größenordnung von μ); dadurch ist a , selbst wenn die Lösungsgeschwindigkeit pro Flächeneinheit relativ klein wäre, sehr groß und das Integral nimmt schon für kleine Zeiten sehr kleine Werte an; andererseits wird dadurch auch die vor dem Integral stehende Konstante klein. Die Polari-

sation des Kadmiumpoles ist also überwiegend und stellt fast allein die Gesamtpolarisation dar; ähnlich liegen die Verhältnisse beim Clarkschen Element. Da die Kadmiumsulfatkristalle sehr verschieden groß sind, so erklärt es sich, daß die Polarisation der verschiedenen Elemente bei derselben Stromdichte verschiedene Werte annimmt und verschieden schnell abläuft.

Bei Abwesenheit fester Salze muß die Polarisation sich stetig ändern und erreicht bei konstantem Strom und bei Anschluß von Konvektionsströmen kein dynamisches Gleichgewicht.

Die Vorgänge an den Polen selbst sind ebenfalls durch Konzentrationsänderungen bedingte Polarisationserscheinungen, die auch, je nachdem feste Phasen zugegen sind oder nicht, verschieden verlaufen werden; das erstere findet z. B. statt bei dem gewöhnlich angewandten (12—13 proz.) Kadmiumamalgam, das eine gesättigte Lösung mit festen Kristallen einer bestimmten Verbindung von Quecksilber und Kadmium darstellt. Beim Quecksilberpol, der als sehr verdünntes Kadmiumamalgam aufgefaßt werden kann, fehlt die feste Phase. Die Polarisationvorgänge an den Polen werden die anderen Polarisationvorgänge zum Teil verschleiern, lassen sich aber wohl durch geeignete Beobachtungsmethoden von diesen trennen. Die Erscheinung, daß in Fig. 1 beim Ablauf der Polarisation die Kurve für den Hg-Pol über die Abszissenachse hinausgeht, dürfte vielleicht auf die Polarisation des Poles selbst zurückzuführen sein.

Zusammenfassung.

Die galvanische Polarisation infolge der Konzentrationsänderung des Elektrolytes beim Durchgang eines konstanten Stromes erreicht bei Gegenwart der festen Phase ein dynamisches Gleichgewicht, für welches neben der Diffusionskonstante die Auflösungs- bez. Kristallisationsgeschwindigkeit a_1 bez. a_2 des betreffenden Salzes mitbestimmend ist. Die Entstehung der Polarisation und das Verschwinden derselben geht in ganz analoger Weise vor sich; beide werden bedingt durch das Integral

$$F(a, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-v^2} dv$$

(vgl. Kurve und Tabelle p. 737).

Bezeichnet K die dem dynamischen Gleichgewicht ($\partial c / \partial t = 0$) entsprechende maximale Konzentrationsdifferenz der jeweiligen Konzentration c gegen diejenige c_0 des Sättigungszustandes, so ist das Konzentrationsverhältnis c/c_0 zur Zeit t gegeben durch

$$\frac{c}{c_0} = 1 - K\{1 - F(at)\}$$

für die Entstehung der Polarisation und durch

$$\frac{c}{c_0} = 1 - KF(at)$$

für den Ablauf der Polarisation nach Erreichung des dynamischen Gleichgewichtes. Die Funktion $F(at)$ ist für $t=0$ Eins, für $t=\infty$ Null.

Für sehr verdünnte Lösungen kann man mittels der Nernstschen Formel die Größe der Polarisation aus den obigen Formeln für das Konzentrationsverhältnis berechnen; in anderen Fällen muß die Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft und der Konzentration experimentell bestimmt oder aus der Dampfspannungskurve nach der Helmholtzschen Formel berechnet werden, um die Größe der Polarisation aus der Konzentrationsdifferenz abzuleiten oder umgekehrt.

Die Konstante K , welche die maximale Konzentrationsdifferenz $c - c_0$ im dynamischen Gleichgewichtszustand darstellt, ist zu setzen:

$$K = + \frac{\frac{J}{q} A}{c_0 \sqrt{D a_2}} \cdot \frac{v}{u+v} \text{ für die Kathode}$$

und

$$K = - \frac{\frac{J}{q} A}{c_0 \sqrt{D a_1}} \cdot \frac{u}{u+v} \text{ für die Anode.}$$

Die Verteilung der Konzentrationsänderung innerhalb des Elementes im dynamischen Gleichgewicht ist gegeben durch

$$\frac{c}{c_0} = 1 - K e^{-\sqrt{\frac{a}{D}} x}.$$

Die allgemeinen Formeln, durch die c als $f(x, t)$ gegeben ist, sind die Gleichung (3), p. 733, und Gleichung (7), p. 734; wegen der Definition der verschiedenen Größen vgl. p. 730 u. 732.

Durch experimentelle Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Polarisation an der Grenzfläche, ausgehend von einem Gleichgewichtszustand ($c = c_0$ bez. $c_0 - c = c_0 K$), kann mittels des Integrales $F(at)$ die Größe a , also die Lösungs- bez. Kristallisationskonstante des betreffenden Salzes bestimmt werden, durch Beobachtung der maximalen Polarisation im dynamischen Gleichgewicht für eine bestimmte Stromdichte auch die Diffusionskonstante D .

Es können so alle Daten ermittelt werden, um die Polarisation eines Elementes mit Bodenkörpern und den zeitlichen Verlauf derselben beim Entstehen und Verschwinden für eine gegebene Stromstärke zu berechnen.

Für den Gebrauch der Elemente folgt aus den vorstehenden Betrachtungen, daß die Gefahr der Polarisation von Normal-elementen mit festem Bodenkörper im allgemeinen wohl überschätzt wird, da die Polarisation ebenso rasch wieder abläuft, wie sie entstanden ist. Je feiner das Salz verteilt ist, desto geringer muß die Polarisation sein, während beim vollständigen Fehlen des festen Salzes ganz andere Verhältnisse Platz greifen, bei denen allein die Diffusion bestimmend ist.

(Eingegangen 1. Juni 1904.)
