

Einige Bemerkungen zur galvanischen Polarisation

Autor(en): **Jonquière, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern**

Band (Jahr): - **(1888)**

Heft 1195-1214

PDF erstellt am: **11.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-319021>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

A. Jonquière.

Einige Bemerkungen zur galvanischen Polarisation.

(Mitgetheilt in der Sitzung vom 14. April 1888.)

Die nachfolgende Note war ursprünglich nicht zur Veröffentlichung bestimmt, sondern sollte nur als kleinere Mittheilung im Schoosse der Naturforschenden Gesellschaft vorgetragen werden. Wenn nun trotzdem unter den Abhandlungen der Gesellschaft jene Mittheilung nahezu vollinhaltlich abgedruckt wird, so geschieht es weniger aus eigenem Antriebe des Verfassers, als auf mehrfach geäußerten Wunsch einiger kompetenter Gesellschaftsmitglieder hin.

Die Publikation bedarf insofern einer Rechtfertigung, als, wie eine Durchsicht der sachbezüglichen Litteratur nachträglich ergab, der Grundgedanke nicht völlig neu ist, sondern in etwas anderer, möglicherweise weniger bestimmter Form, schon ausgesprochen wurde.

Immerhin scheint dieser Gedanke noch keineswegs allgemein bekannt zu sein und es ist befremdlich, denselben selbst in neueren physikalischen Werken völlig unberücksichtigt zu sehen.

Es mag daher eine neue Publikation über diesen Gegenstand wenigstens entschuldbar sein, zumal wenn der Standpunkt, von welchem aus derselbe betrachtet wird, ein etwas abweichender ist.

Es sei ein beliebiger Stromkreis gegeben, in welchem ein Strom von der Intensität J zirkulire. Betrachten wir ein beliebiges Stück des Stromkreises, welches begrenzt ist von zwei Punkten A und B, oder, schärfer ausgedrückt, von den beiden durch die Punkte A und

B gehenden Potentialniveau-Flächen, so ist die Arbeit, welche in diesem Leiterstücke in der Einheit der Zeit geleistet wird, bekanntlich ausgedrückt durch die Gleichung:

$$W = (V_A - V_B) \cdot J,$$

wenn V_A der Werth der Potentialfunktion im Punkte A, V_B der Werth derselben im Punkte B ist.

Wir bemerken, dass die Arbeit W abhängt von zwei von einander unabhängigen variablen Grössen: der Potentialdifferenz $V_A - V_B$ und der Stromstärke J .

Nun denken wir uns, zwischen A und B sei irgend eine Zersetzungszelle, z. B. ein Knallgasvoltmeter, eingeschaltet; A und B seien die beiden Elektroden des Voltmeters. Nach *Faraday* wird nun bekanntlich in der Zersetzungszelle in der Zeiteinheit eine Menge des Elektrolyten zersetzt, welche nur abhängt von der Stromstärke J und zwar derselben direkt proportional ist. Zu dieser Zersetzung wird eine gewisse Arbeit verbraucht, welche in den Zersetzungsprodukten in Form von potentieller Energie enthalten ist und durch Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Ionen wieder gewonnen werden kann. Diese Arbeit ist der Menge des zersetzten Elektrolyten und folglich der Stromstärke direkt proportional. Die im Leiterstücke AB geleistete Arbeit, soweit sie zur Zersetzung des Elektrolyten verwendet wurde, ist also:

$$W_1 = K \cdot J,$$

wo K eine von der Beschaffenheit des Elektrolyten abhängige Konstante bedeutet.

Wir bemerken hier, dass die Arbeit W_1 nur von einer variablen Grösse, der Stromstärke J , abhängig ist.

Nun liegt auf der Hand, dass W_1 wenigstens nicht grösser sein kann als W . Und doch ist es sehr wohl denkbar, dass bei unveränderter Stromstärke J durch Verminderung der Potentialdifferenz $V_A - V_B$ die von zwei Faktoren abhängige Arbeit W kleiner gemacht werden kann als die nur von der Stromstärke abhängende Arbeit W_1 . Zu diesem Zwecke brauchte man nur die elektromotorische Kraft der angewandten Batterie klein genug zu nehmen und allenfalls durch Ausschalten von Widerständen dafür zu sorgen, dass die Stromintensität J nicht merklich abnimmt.

Wir stehen also, wenigstens scheinbar, vor einem Widerspruche. Aus der Bedingung $W \geq W_1$ folgt, dass $V_A - V_B \geq K$ sein muss,

oder da $V_A - V_B$ jedenfalls kleiner ist als die elektromotorische Kraft E der angewandten Batterie:

$$E > K$$

Wie gestaltet sich nun aber die Sache, wenn die elektromotorische Kraft E kleiner ist als K ?

Wenn wir an der Richtigkeit des Faraday'schen Proportionalitätssatzes festhalten, so müssen wir, wenn wir nicht in unlösbareren Widerspruch mit dem Grundprinzip der Physik, dem Satze von der Erhaltung der Energie, gerathen sollen, nothwendig den Schluss ziehen: dass kein Strom entsteht, sobald E kleiner als K ist. Denn dann ist $W = 0$ und $W_1 = 0$.

Die Konstante K ist natürlich für jeden Elektrolyten eine andere. Für jeden Elektrolyten gibt es eine Grenze der elektromotorischen Kraft, unterhalb welcher die Entstehung eines Stromes unmöglich ist.

Damit sind wir nun auch auf einfache und naturgemässe Weise zur Einsicht der Nothwendigkeit der galvanischen Polarisation gekommen. Denn damit die Entstehung eines Stromes unmöglich wird, muss nothwendig eine elektromotorische Gegenkraft auftreten, welche so lange gleich und entgegengesetzt der elektromotorischen Kraft der angewandten Batterie ist, als die obenerwähnte Grenze K nicht überschritten wird.

Diese elektromotorische Gegenkraft ist eben das, was man als «galvanische Polarisation» zu bezeichnen pflegt.

Die galvanische Polarisation ist also eine nothwendige Folge des Prinzips von der Erhaltung der Energie.

Es handelt sich nun darum zu zeigen, wie im speziellen Falle die Konstante K zu berechnen ist.

Wir bedienen uns des absoluten elektrischen Mass-Systems und drücken elektromotorische Kraft und Stromstärke in den gebräuchlichen Einheiten Volt und Ampère aus.

Ein Strom von der Intensität J Ampères, der hervorgerufen wird durch eine elektromotorische Kraft von E Volts, leistet in der Zeit von Z Sekunden die Arbeit

$$\begin{aligned} W &= E \cdot 10 \left[\text{gr}^{\frac{1}{2}} \text{cm}^{\frac{3}{2}} \text{sec}^{-2} \right] \cdot J \cdot 10 \left[\text{gr}^{\frac{1}{2}} \text{cm}^{\frac{1}{2}} \text{sec}^{-1} \right] \cdot Z \left[\text{sec} \right] \\ &= 10^7 \cdot E \cdot J \cdot Z \left[\text{gr}^2 \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-2} \right] = 10^7 \cdot E \cdot J \cdot Z \text{ Ergs.} \end{aligned}$$

Die absolute Arbeitseinheit oder das Erg ist in Kilogrammmetern ausgedrückt $= 10^{-5} \cdot \frac{1}{981}$ Kgm. Ein Kilogramm-meter ist äquivalent einer Wärmemenge von $\frac{1}{424}$ Calorie. In Wärmeeinheiten ausgedrückt ist also $1 \text{ Erg} = 10^{-5} \cdot \frac{1}{981 \cdot 424}$ oder $= 10^{-11} \cdot 2,4$ Calorien.

Der in Wärmeeinheiten ausgedrückte Arbeitswerth eines Stromes von J Ampères Stromstärke, der hervorgerufen wird durch eine elektromotorische Kraft von E Volts und eine Zeit von Z Sekunden andauert, ist also gleich

$$10^{-4} \cdot 2,4 \cdot E \cdot J \cdot Z \text{ Calorien.}$$

Nehmen wir als Elektrolyten das Wasser. Ein Strom von der Intensität 1 Ampère zersetzt in 1 Sekunde $10^{-8} \cdot 9416$ gr. H_2O (nach F. Kohlrausch). Der neunte Theil dieser Menge, also $10^{-8} \cdot 1046$ gr., ist reiner Wasserstoff. Bei der Verbindung von 1 gr. Wasserstoff mit der äquivalenten Menge Sauerstoff wird eine Wärmemenge von 34,741 Kilogramm-Calorien entwickelt (nach Thomson). Die Verbrennungswärme von $10^{-8} \cdot 1046$ gr. H ist also $= 10^{-4} \cdot 3,6$ Cal. Die dieser Wärmemenge äquivalente Arbeit musste aufgewendet werden, um die $10^{-8} \cdot 9416$ gr. Wasser zu zersetzen. Geht also ein Strom von der Stärke J Ampères während Z Sekunden durch ein Knallgasvoltmeter, so wird zu der Zersetzung des Wassers eine Arbeit verbraucht, welche äquivalent ist $10^{-4} \cdot 3,6 \cdot J \cdot Z$ Calorien.

Diese letztere Wärmemenge darf nun jedenfalls nicht grösser sein, als der in Wärmeeinheiten ausgedrückte Arbeitswerth des Stromes; d. h. es ist

$$10^{-4} \cdot 2,4 \cdot E \cdot J \cdot Z > 10^{-4} \cdot 3,6 \cdot J \cdot Z$$

oder $E > 1,5$ Volt

Die elektromotorische Kraft der anzuwendenden Batterie muss also grösser sein als 1,5 Volt, wenn eine Zersetzung des Wassers stattfinden soll.

In ähnlicher Weise lässt sich das Minimum der anzuwendenden elektromotorischen Kraft für jeden Elektrolyten berechnen, für welchen der Vorgang der Elektrolyse und der Wärmewerth der sich dabei abspielenden chemischen Prozesse genau bekannt ist.

Das vorliegende Beispiel möge für unsern Zweck genügen.

In den Sitzungsberichten der Wiener Akademie vom Jahre 1878 finden sich drei höchst interessante Arbeiten von *F. Exner* über Elektrolyse und galvanische Polarisation. *) — Wie Exner angibt, wurde die Thatsache, dass die elektromotorische Kraft eines Daniell-Elementes (1 Daniell = 1,106 Volt) nicht genügt um Wasser zu zersetzen, schon von Thomson und Helmholtz erklärt. Die Schlussweise dieser Physiker ist ungefähr die folgende :

Während des Verbrauches von einem Aequivalent Zink (auf das Gramm als Einheit bezogen) liefert das Daniell-Element eine Wärmemenge von ungefähr 25000 Grammc calorien. Nach Faraday's Satz von der Aequivalenz der ausgeschiedenen Ionen muss im Voltmeter in derselben Zeit ein Aequivalent, d. h. 1 Gramm, Wasserstoff ausgeschieden werden, dessen Verbrennungswärme 34000 Grammc calorien beträgt. Es ist aber nicht möglich, dass durch eine Wärmemenge von 25000 Cal. eine Arbeit geleistet wird, welche 34000 Cal. äquivalent ist. Ein Daniell-Element kann also nicht genügen zur Wasserzersetzung, sondern es braucht dazu wenigstens $\frac{34000}{25000} = 1,36$ Daniell oder 1,5 Volt.

Diese Schlussweise stützt sich auf den Faraday'schen Aequivalenzsatz. Mit Recht macht daher Exner die Bemerkung, dass diese Erklärung nicht auf alle Fälle anwendbar sei. Denn wenn statt eines Daniell-Elementes eine Thermosäule von derselben elektromotorischen Kraft angewendet wird, so tritt ebenfalls keine Wasserzersetzung ein. Hier findet nun aber Faraday's Aequivalenzsatz keine Anwendung mehr, denn von einer der entwickelten Wasserstoffmenge äquivalenten Menge Zn kann ja hier nicht die Rede sein. Exner ist also gezwungen, sich nach einer andern Erklärung umzusehen. Hier kommt nun Exner auf die Polarisation zu sprechen. Er sagt, dass der Grund des Nichteintretens einer Zersetzung offenbar nur in dem Auftreten der Polarisation an den Elektroden liegen könne. In Uebereinstimmung mit dem, was hier entwickelt wurde, erklärt er dann die Polarisation als nothwendige Folge der bei der Zersetzung des Elektrolyten geleisteten Arbeit und berechnet die elektromotorische Kraft des Polarisationsstroms für eine grosse Zahl von Körpern, indem er den Wärmewerth der bei der Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Ionen sich abspielenden chemischen Prozesse, bezogen auf 1 Aequivalent, bestimmt. Durch Division

*) Ueber die galvanische Polarisation des Platins in Wasser. Band 77.

Ueber die Elektrolyse des Wassers. Band 77.

Ueber die Natur der galvanischen Polarisation. Band 78.

dieser Grösse mit dem ebenfalls auf 1 Aequivalent bezogenen Wärmewerthe der im Daniell-Elemente vorgehenden chemischen Prozesse erhält er dann die elektromotorische Kraft der Polarisation, ausgedrückt in Daniell, und findet Resultate, welche mit seinen äusserst sorgfältig ausgeführten Versuchen sehr schön übereinstimmen. — Es ist hier nicht der Ort, auf die höchst interessanten Original-Abhandlungen Exner's näher einzutreten.

In einem Punkte unterscheidet sich Exner's Auffassung von der Polarisation von der hier entwickelten. Während Exner aus der mit der Elektrolyse verbundenen Arbeitsleistung den Polarisationsstrom, und aus diesem das Nichteintreten einer Zersetzung unterhalb einer gewissen Grenze folgert, ist hier der umgekehrte Weg eingeschlagen. Aus Faraday's Satz von der Proportionalität der Stromstärke mit der Menge der ausgeschiedenen Ionen folgt in Verbindung mit dem Satze von der Erhaltung der Energie, dass unterhalb einer gewissen Grenze der elektromotorischen Kraft die Entstehung eines Stromes unmöglich ist. Um das Zustandekommen des Stromes zu verhindern, muss ein Gegenstrom, der Polarisationsstrom, eintreten.

Wie man sieht, führen die beiden Auffassungen zu demselben Resultate. Beide haben den wesentlichen Punkt gemeinsam, dass die galvanische Polarisation als nothwendige Folge des Prinzips von der Erhaltung der Energie dargestellt wird.
