

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_0524

LOG Titel: V. Elektrochemie.

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

tionsgeschwindigkeit wirken. Dies könnte z. B. so zustande kommen, daß die „aktive“ Form in größerer Menge oder überhaupt eine andere aktive Form gebildet wird. Bei dem so stark katalytisch wirkenden Pt ist es wahrscheinlich, daß die Gase in ihm als Atome gelöst sind (im Gegensatz zu Lösungen in Quarz z. B.³⁹⁰); man könnte dies auf die hohe Dielektrizitätskonstante von Pt zurückführen. Doch haben *Willstätter*^{390a}) und *Hofmann* nachgewiesen, daß zur Hydrierung organischer Substanzen das Pt Sauerstoff enthalten muß. Sie schließen daher auf eine Wasserstoffverbindung eines Platinoxyds als Zwischenverbindung.

Bei diesen Betrachtungen ist es gleichgültig, ob die Vorgänge im Metall oder an seiner Oberfläche vor sich gehen; einer verdünnten Lösung im ersten Fall entspricht es im zweiten Falle, wenn nur ein Bruchteil der Metalloberfläche bedeckt ist.³⁹¹)

Hier sei die merkwürdige Tatsache erwähnt, daß manche Körper als „Gift“ wirken, indem kleine Mengen den Katalysator unwirksam machen. Man kann die Deutung versuchen, daß sie die Oberfläche besetzen.

Auch bei katalysierten Reaktionen kann die Diffusions-(Okklusions)geschwindigkeit oder die Geschwindigkeit der homogenen Reaktion maßgebend sein.³⁹²)

V. Elektrochemie.

46. Die Bewegungsgleichungen der Ionen. Diffusionspotentiale.

Bei den elektrolytischen Lösungen ist die Bewegung der Materie mit Verschiebungen der Elektrizität (vgl. Nr. 18 ff.) unlösbar verknüpft. Infolgedessen treten bei den Umsetzungen, an denen sich Ionen beteiligen, häufig elektrische Kräfte auf.

Wir müssen diesmal mit der Betrachtung von Nichtgleichgewichtszuständen beginnen, um die von der Diffusion herrührenden Potentialdifferenzen, die bei fast allen Ketten auftreten, berechnen zu können. Die folgende Theorie behandelt also den Mechanismus von Diffusionspotentialen.

390) *A. Jaquero* d. *St. Przemyski*, Arch. sc. phys. nat. (4) 34 (1912), p. 255.

390a) *R. Willstätter* u. *D. Jacquet*, Ber. d. D. chem. Ges. 51 (1918), p. 767; *R. Willstätter* u. *E. Waldschmidt-Leitz*, ebenda 54 (1921), p. 113; *K. A. Hofmann* u. *L. Zipfel*, ebenda 53 (1920), p. 298; s. auch *K. A. Hofmann* u. *R. Ebert*, ebenda 49 (1916), p. 2369.

391) *J. Langmuir*, J. Am. Chem. 38 (1916), p. 1145; Z. f. El. 26 (1920), p. 197.

392) Siehe z. B. *J. Eggert*, Z. f. El. 20 (1914), p. 370; 21 (1915), p. 349

Die Bewegungsgleichung der Ionen wurde zuerst von *Nernst*³⁹³⁾ aufgestellt und ihre Integration zur Berechnung der Potentiale zwischen zwei Lösungen benützt, dann wurde diese Rechnung von *Planck*³⁹⁴⁾ erweitert.

Es seien in einer wässrigen Lösung eine Reihe von Kationen und Anionen der Konzentration $C_1^+, C_2^+, C_1^-, C_2^-$ gelöst, deren Wertigkeiten $\nu_1^+ \dots$ betrage. Ihre Beweglichkeiten (Geschwindigkeit bei der Kraft 1) $l_1^+ \dots$ seien von den Konzentrationen unabhängig, ferner sei die Dissoziation vollständig, endlich soll der osmotische Druck $\pi = CRT$ sein. Diese Bedingungen sind nur bei hinreichender Verdünnung erfüllt.

Dann wirkt auf die Ionen einer beliebigen Art pro Volumeneinheit in der x Richtung die osmotische Kraft $-\frac{\partial \pi}{\partial x}$ und die elektrische $-\nu CF \frac{\partial \varphi}{\partial x}$ (da νCF die Ladung der Volumeneinheit ist). Es wandern daher in der Zeiteinheit durch 1 cm^2 in der x -Richtung³⁹⁵⁾

$$(138) \quad -l \left(RT \frac{\partial C}{\partial x} + C \nu F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = J \text{ Ionen.}$$

Sie tragen den elektrischen Strom

$$(139) \quad -\nu F l \left(RT \frac{\partial C}{\partial x} + C \nu F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right).$$

Die Zunahme der Ionenzahl in der Volumeneinheit ist nach (138)

$$(140) \quad N \frac{\partial C}{\partial t} = l \frac{\partial}{\partial x} \left(RT \frac{\partial C}{\partial x} + C \nu F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \text{entsprechende Glieder}$$

mit y und z .

Für die Anionen gilt die entsprechende Gleichung mit $-F$. Hierzu kommt die *Poissonsche* Gleichung für φ . Die elektrische Dichte wird

$$(141) \quad \rho = F \sum (\nu^+ C^+ - \nu^- C^-).$$

also die *Poissonsche* Gleichung

$$(142) \quad \varepsilon \Delta \varphi = -4\pi \rho = -4\pi F \sum (\nu^+ C^+ - \nu^- C^-)$$

(Encykl. V 13, Nr. 11, 12). Hier bedeutet ε die Dielektrizitätskonstante.

393) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 129.

394) *M. Planck*, Wied. Ann. 39 (1890), p. 161; 40 (1890), p. 561.

395) Das Glied $RT \frac{\partial C}{\partial x}$ gibt kinetisch die infolge der *Brownschen* Bewegung nach der Richtung kleinerer Konzentration stärker stattfindende Wanderung. S. auch Nr. 22. F ist oben in gewöhnlichen elektrostatischen Einheiten gemessen, $l = \frac{u}{\nu F}$.

Betrachtet man stationäre Zustände ($\frac{\partial}{\partial t} = 0$) und nimmt an, daß alles nur von x abhängt, so gibt Integration von (140)

$$(143) \quad -\frac{i_1}{v_1 F} = l_1 \left(RT \frac{\partial C_1}{\partial x} + C_1 v_1 F \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} \right).$$

Hier ist i_1 der Teil der Stromdichte, der vom Ion 1 getragen wird; das obere Zeichen gilt bei positiven, das untere bei negativen Ionen.

Die weitere Integration wollen wir für den Fall durchführen, daß alle Ionen die gleiche Wertigkeit ν haben. $\Delta\varphi$ wird meist in (142) nicht sehr groß und daher infolge der Größe von F der Klammerausdruck sehr klein sein. *Nernst* und *Planck* setzen daher die freien Ladungen überall null

$$(144) \quad \sum \nu^+ C^+ = \sum \nu^- C^-.$$

Ferner denkt man sich zwei homogene Lösungen a und b , in welche die Elektroden tauchen. Zwischen beiden Lösungen bildet sich eine dünne stationäre Übergangsschicht aus.

Die Integration führt im allgemeinen zu transzendenten Gleichungen. Nur falls beide Lösungen a und b denselben Elektrolyten, aber in verschiedener Konzentration enthalten, ergibt sich das einfache Resultat

$$(145) \quad \varphi_b - \varphi_a = \frac{RT}{\nu F} (1 - 2n) \lg \frac{C_b}{C_a},$$

wobei

$$(146) \quad 1 - 2n = -\frac{l^+ - l^-}{l^+ + l^-}$$

und n nach Nr. 18 die Überführungszahl bedeutet.

Hat man zwei verschiedene Elektrolyte verschiedener Konzentration, so kann man das zwischen ihnen herrschende Diffusionspotential durch Hinzufügen eines dritten im Überschuß vermindern. Das Diffusionspotential wird dann angenähert

$$(147) \quad \varphi_b - \varphi_a = \frac{RT}{\nu F} \frac{(l_1^+ - l_1^-) C_1 - (l_2^+ - l_2^-) C_2}{(l_3^+ + l_3^-) C_3},$$

so daß man durch genügend große Werte von C_3 die schon an sich kleinen Potentialdifferenzen weiter herabdrücken kann; von diesem Kunstgriff wird experimentell oft Gebrauch gemacht. Eine andere Methode besteht in der Zwischenschaltung einer konzentrierten Chlorkaliumlösung, deren beide Ionen nahe die gleiche Beweglichkeit haben.³⁹⁶⁾

396) Erweiterung der Theorie bei *K. Johnson*, Ann. d. Phys. 14 (1904), p. 995; *P. Henderson*, Z. f. ph. Ch. 59 (1907), p. 118; 63 (1908), p. 325; *H. Pleijel*, Z. f. ph. Ch. 72 (1910), p. 1; *K. H. A. Melander*, Z. f. ph. Ch. 90 (1915), p. 59; *J. M. Lovén*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 593; *J. Guyot*, J. chim. phys. 6 (1908), p. 424.

Die Formeln sind durch die Erfahrung gut bestätigt.³⁹⁷⁾

Jedenfalls sind die Potentialdifferenzen $\varphi_b - \varphi_a$ meist nur von der Größenordnung einiger Millivolt. Sie treten nur auf, solange die Diffusion dauert; sobald sich überall Gleichgewicht eingestellt hat, verschwinden sie.

Auch durch Bewegung der Lösungen können Potentialdifferenzen entstehen.³⁹⁸⁾

47. Zusammenhang zwischen elektrischer und gesamtenergie.

Es sei eine vollständige Kette gegeben, an deren Klemmen die Potentialdifferenz E herrsche. Nun passiere die Elektrizitätsmenge de die Kette und bewirke in ihr bestimmte chemische Umsetzungen. Es gibt Fälle, in denen beim Durchgang von $-de$ diese Umsetzungen gerade rückgängig gemacht werden. Dann spricht man von umkehrbaren Ketten oder Ketten mit umkehrbaren Elektroden. Zugleich zeigt sich, daß E während des Stromdurchganges nicht verändert wird, wenn nur die Stromstärke klein genug ist. Deshalb heißen solche Elektroden auch unpolarisierbar. Dann können wir das System als im Gleichgewicht, die Vorgänge als *reversibel* betrachten. Bei solchen umkehrbaren Ketten dürfen natürlich keine Gase verloren gehen oder dergleichen. Wenn keine andere als die elektrische Arbeit geleistet wird, ist die äußere Arbeit Ede , beim Durchtritt von F Coulomb FE . Anfangs setzte *W. Thomson* und *Helmholtz*³⁹⁹⁾ diese Arbeit gleich der Änderung der Gesamtenergie. Dies bewährte sich am *Daniell-Element* (Messungen von *Joule*, Berechnung durch *Thomson*) und an mehreren anderen von *J. Thomsen*⁴⁰⁰⁾ untersuchten.

Spätere Untersuchungen von *Helmholtz*⁴⁰¹⁾, *F. Braun* und *Gibbs*

397) *Nernst* bei *Planck*³⁹⁴⁾; *W. Negbauer*, Wied. Ann. 44 (1891), p. 737; *W. Nernst* u. *R. Pauli*, Wied. Ann. 45 (1892), p. 353; *O. F. Tower*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 198; *St. Bugarsky*, Z. f. anorg. Ch. 14 (1897), p. 150; *R. Abegg* u. *E. Bose*, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 545; *O. Sackur*, Z. f. ph. Ch. 38 (1901), p. 129; 39 (1902), p. 364; *L. Sauer*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 146; *N. Bjerrum*, Z. f. ph. Ch. 53 (1905), p. 428; *G. N. Lewis* u. *L. W. Sargent*, J. Am. Chem. Soc. 31 (1909), p. 363.

398) *E. Bouty*, J. de phys. (1) 9 (1880), p. 232; *J. Pionchon*, Paris C. R. 153 (1911), p. 47; 154 (1912), p. 865; *St. Procopiu*, Paris C. R. 164 (1915), p. 492; *R. C. Tolman*, *Earl W. Osgerby* u. *T. D. Stewart*, J. Am. Chem. Soc. 36 (1914), p. 466.

399) *W. Thomson*, Phil. Mag. 2 (1851), p. 429; *H. v. Helmholtz*, Über die Erhaltung der Kraft, Berlin 1847, Ges. Abh. I, p. 50.

400) *J. Thomsen*, Wied. Ann. 11 (1880), p. 246.

401) *H. v. Helmholtz*, Berl. Ber. 2/II. 1882, Ges. Abh. II, p. 958; *F. Braun*, Wied. Ann. 5 (1878), p. 182; 16 (1882), p. 561; 17 (1882), p. 593; *J. M. Raoult*, Ann. chim. phys. (4) 4 (1865), p. 392; *E. Edlund*, Pogg. Ann. 159 (1876), p. 420;

fürhten erst zum richtigen Resultat. Da $dA = Ede$ ist, gilt bei isothermer Anordnung die Gleichgewichtsbedingung (Bryan 42) $\delta\psi - \delta A = \delta\psi - E\delta e = 0$ und daher (Encykl. V 3, Nr. 27)

$$(148) \quad FE - T \frac{\partial FE}{\partial T} = \mathfrak{U},$$

wo \mathfrak{U} die Energieänderung bedeutet, die denjenigen Umsetzungen entspricht, welche mit dem Durchgang der Elektrizitätsmenge F verknüpft sind.

Von \mathfrak{U} wird der Teil FE in elektrische Energie verwandelt, während $T \frac{\partial FE}{\partial T} = Q$ eine von außen zur Konstanthaltung von T aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge bedeutet (sekundäre Wärme). Es kann auch $\mathfrak{U} = 0$ sein, wie bei den im folgenden besprochenen Konzentrationsketten. Dann ist $FE = \text{Const. } T$. Über die Integration gilt ganz wie bei (3), daß sie sich bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von \mathfrak{U} , d. h. der spezifischen Wärmen, durchführen läßt, daß aber wieder unbestimmte Integrationskonstanten, nämlich die Entropiekonstanten, auftreten.

Messungen, welche die in (148) auftretenden Größen gaben, lagen schon vor und wurden zur Prüfung noch zahlreich angestellt.⁴⁰² Während sich in den ersten Arbeiten infolge der Schwierigkeit der Messungen nur ein Parallelgehen mit der Theorie ergab, zeigte sich später gute Übereinstimmung (die also im wesentlichen die Reversibilität der Vorgänge beweist).

Man kann die Gleichung (148) nach Ostwald⁴⁰³ auch auf eine einzelne Elektrode anwenden und erhält dann aus den gemessenen Werten des Einzelpotentials und seines Temperaturkoeffizienten die „Ionisationswärme“ des Elementes, aus dem die Elektrode besteht.

Genauere Diskussion zeigt⁴), daß diese „Ionisationswärme“ die Ar-

W. Gibbs, Trans. Conn. Ak. III (1878), p. 343; Am. J. of Science III 16 (1878), p. 441; Thermodyn. Studien, p. 388 ff.

402) Außer den schon in Anm. 400) genannten: P. A. Favre, Paris C. R. 63 (1866), p. 369; 66 (1868), p. 252; S. Czapski, Wied. Ann. 21 (1884), p. 209; A. Gockel, Wied. Ann. 24 (1885), p. 618; H. Jahm, Wied. Ann. 28 (1886), p. 21 u. 491; 50 (1893), p. 189; 63 (1897), p. 44; E. Levay, Wied. Ann. 42 (1891), p. 103; W. Hüttof, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 593; A. Overbeck u. J. Edler, Wied. Ann. 42 (1891), p. 209; C. R. A. Wright, Phil. Mag. (5) 9—19 (1880—1886); F. Streintz, Wied. Ann. 49 (1893), p. 564; F. Dolezalek, Wied. Ann. 65 (1898), p. 894; St. Bugarszky, Z. f. anorg. Ch. 14 (1897), p. 145; E. Cohen, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 62 u. 612; 60 (1907), p. 706.

403) W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl. II₁ (1893), p. 953; Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 501. Siehe auch E. Bouty, J. de phys. 8 (1879), p. 341; 9 (1880), p. 229 u. 806.

beit ist, die beim Überführen eines Ions aus dem Metall in die Lösung beim Potential 0 zu leisten ist, vermehrt um die halbe Arbeit, die bei der Zerlegung des Atoms in Ion und freies Elektron im Metall erforderlich ist. Die andere Hälfte dieser Arbeit bildet den Beitrag des einen Metalls zu der *Peltierwärme* an der Berührungsstelle der beiden Metalle.

48. Umkehrbare Elektroden I. Art. Nernstsche Formel. Es tauche eine reine, einfache Metallelektrode in eine Lösung, die das ihr entsprechende ν wertige Ion als Kation enthält. Eine solche Elektrode ist umkehrbar (umkehrbare Elektrode erster Art). Das chemische Potential der positiven Ionen in der Elektrode sei $\mu_+^{(M)}$, in der Lösung $\mu_+^{(L)}$, das Potential der elektrischen Kräfte $E\nu F$. (Das Vorzeichen von E ist das der Ladung der Elektrode.) Dann lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$(149) \quad \mu_+^{(M)} - \mu_+^{(L)} = -E\nu F,$$

und da in der Elektrode zwischen positiven Ionen, Elektronen (mit dem Potential $\mu_{\text{El}}^{(M)}$) und Metallatomen (mit dem Potential $\mu_{\text{A}}^{(M)}$) Gleichgewicht bestehen muß:

$$(150) \quad \mu_+^{(M)} = \mu_{\text{A}}^{(M)} - \mu_{\text{El}}^{(M)}.$$

Nun wollen wir annehmen, daß die Konzentration der Ionen so klein sei, daß für sie die Gesetze der *verdünnten Lösungen* gelten. Also ist

$$(151) \quad \begin{aligned} \mu_+^{(L)} &= \mu_+^{0(L)} + RT \lg C \\ -E\nu F &= \mu_+^{(M)} - \mu_+^{0(L)} - RT \lg C. \end{aligned}$$

Setzt man

$$(152) \quad \mu_+^{(M)} - \mu_+^{0(L)} = RT \lg C_0,$$

den osmotischen Druck $\pi = RTC$,

$$(153) \quad \pi_0 = RTC_0,$$

so kann man schreiben

$$(154) \quad -E = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_0}{C} = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{\pi_0}{\pi}.$$

Das ist die von *Nernst* im Jahre 1889 abgeleitete Formel.⁵⁹³ Rechnet man E in Volt, so wird $\frac{R}{F} = 8,61 \cdot 10^{-5}$ oder für $T = 18^\circ$ Celsius und Verwendung *Briggsscher* Logarithmen $0,43 \cdot \frac{RT}{F} = 0,05771$ Volt.

Die Deutung von *Nernst* ist nun folgende. Damit $E = 0$ wird, muß $\pi = \pi_0$ sein. Dann ist die Elektrode mit der Lösung im Gleichgewicht. Wir können den Ionen in der Elektrode eine „*Lösungstension*“ zuschreiben, die entgegengesetzt gleich dem für $E = 0$ herrschenden osmotischen Druck π_0 ist. Ist der Druck in der Lösung größer,

so schlagen sich Ionen nieder, wodurch die Elektrode positiv geladen wird, bis die elektrische Abstoßung der geladenen Elektrode das weitere Niederschlagen verhindert. Zur Ladung der Platte reichen so geringe Ionenmengen, daß sich dadurch die Konzentration der Lösung nicht merklich ändert.⁴⁰⁴⁾

Ist umgekehrt $\pi < \pi_0$, so überwiegt die Lösungstension, die Elektrode gibt Ionen ab und wird negativ.

Das Potential läßt sich also kontinuierlich durch Änderung der Konzentration variieren. Allerdings kann man für gewöhnlich den Wert des Potentials nicht sehr stark beeinflussen, da er ziemlich unempfindlich ist (Änderung von C im Verhältnis 1 : 1000 ändert E um $\frac{3 \times 0,0577}{v} = \frac{0,173}{v}$ Volt), doch kann man durch Anwendung von Komplexsalzen bei Silber oder Kupfer die Konzentration sehr herabdrücken. *Haber* bestreitet allerdings, daß so kleine Konzentrationen noch potentialbestimmend wirken, und nimmt eine direkte Wirkung der Komplexionen an.⁴⁰⁵⁾

Bei den sogenannten elektropositiven Metallen, etwa Zink, kann man dagegen C nicht so groß machen, daß es z. B. gegen Wasserstoff negativ würde.

Die hier vorangestellte *Nernstsche* Ableitung der Gleichung (155) ist thermodynamischer Natur.

Dieselbe Gleichung läßt sich statistisch folgendermaßen deuten. Schreiben wir die Formel

$$(154') \quad \frac{C_0}{C} = e^{-\frac{E\nu F}{RT}},$$

so nimmt sie die Form des sogenannten *Boltzmannschen* $e^{-h\chi}$ -Theorems an, das im Wesen mit der Barometerformel identisch ist (Nr. 5). Wir könnten uns nun mit dem Metall eine Schicht Lösung ohne elektrische Kräfte in Berührung denken, in der die Gleichgewichtskonzentration C_0 herrscht; diese Schicht grenzt an die Lösung mit einer Trennungsfläche, an der die Potentialdifferenz E besteht, bei deren Durchschreiten die Ionen also die Arbeit $= E\nu F$ gewinnen. Dann gilt für ein Gas und daher auch für die Lösung Gleichung (154').

Diese Betrachtung wird mehr als eine bloße Veranschaulichung der Bedeutung der *Nernstschen* Formel, wenn wir uns den *Potentialabfall* über eine *endliche Strecke in der Lösung* verteilt denken. Bleibt dann C_0 klein genug zur Anwendung der Theorie der verdünnten

404) *F. Krüger*, Z. f. ph. Ch. 35 (1900), p. 18.

405) *F. Haber*, Z. f. El. 10 (1904), p. 433 u. 773; *G. Bodländer*, ebenda p. 604; *R. Abegg*, ebenda p. 607; *H. Daneel*, ebenda p. 609.

Lösungen und greifen von der Elektrode nur elektrische Kräfte in die Lösung über, so läßt sich die Potentialverteilung berechnen.^{406) 406a)} Das Potential ändert sich allmählich von der Elektrode bis in die Lösung hinein, ebenso die Konzentration, wobei beide auch für jeden Punkt der Übergangsschicht durch (154') verknüpft bleiben.

Endlich und drittens erhält man die *Nernstsche* Formel auch auf kinetischem Wege, wenn man in den Ionenbewegungsgleichungen (138) den Massenstrom $J = 0$ setzt, als Bedingung dafür, daß die Diffusion die elektrische Strömung kompensiert, oder was dasselbe ist, daß der osmotische Druck den elektrischen Kräften das Gleichgewicht hält.

Wir sehen an der letzten Ableitung, daß die *Nernstsche* Formel eigentlich nur für die Ionen gilt, die keinen Strom transportieren (vgl. Nr. 58 a)⁴⁰⁷⁾, da die andern irreversibel *Joulesche* Wärme entwickeln.

Die in der Formel auftretenden Konzentrationen sind die der freien Ionen. Sind Komplexionen mit dem Lösungsmittel H_2O gebildet, so gilt

$$(155) \quad \mu_{+}^{(L)} + x\mu_{H_2O} = \mu_{\text{komplex}}^{(L)};$$

sind auch die Komplexionen genügend verdünnt (Nr. 12), so steht ihre Zahl zu der der freien Ionen in einem konstanten Verhältnis $1:k$, so daß

$$(156) \quad C = kC_{\text{komplex}} = \frac{k}{k+1} C_{\text{gesamt}}.$$

Es gilt also auch

$$(157) \quad -E = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_0}{C_{\text{komplex}}} = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_0''}{C_{\text{gesamt}}}$$

mit

$$C_0' = \frac{C_0}{k}, \quad C_0'' = \frac{k+1}{k} C_0,$$

so daß man aus Gleichgewichtsmessungen Komplexbildung nicht entdecken kann, solange C nicht anderweitig bekannt ist.

49. Anwendungen. a) *Konzentrationselemente.* Wir stellen nun folgende Kette zusammen: Metall $|$ Lösung C_1 $|$ Lösung C_2 $|$ Metall. Die beiden Elektroden sind gleich, auch die Lösungen unterscheiden sich nur durch die Konzentrationen. Es herrschen die Potentialdifferenzen,

406) D. L. Chapman, Phil. Mag. 25 (1913), p. 475.

406 a) K. F. Herzfeld, Phys. Z. 21 (1920), p. 28, 61.

407) Analog den obigen drei Ableitungen kann man auch die Barometerformel auf 3 formal verschiedenen Wegen finden, nämlich 1. thermodynamisch, 2. statistisch durch Aufsuchen der wahrscheinlichsten Verteilung bei gegebener Gesamtenergie und 3. kinetisch durch Berechnung der einen Querschnitt passierenden Molekülzahl.

von links nach rechts gerechnet: An der Stelle 1: — $E_1 = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_0}{C_1}$,
 an der Stelle 2: — $E_2 = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_0}{C_2}$, dazu in 3 das Flüssigkeitspotential

$$(145) E_3 = \frac{RT}{\nu F} (1 - 2n) \lg \frac{C_1}{C_2}, \text{ also in Summe}$$

$$(158) E = \frac{2nRT}{\nu F} \lg \frac{C_1}{C_2}.$$

Abgesehen von n , ist die rechte Seite von (158) vom Metall unabhängig. Fließt ein Strom, so sucht er die Konzentrationen auszugleichen, an der Elektrode, welche in die verdünntere Lösung taucht, gehen also Ionen in Lösung. Chemische Umsätze finden nicht statt, die elektrische Energie stammt aus der osmotischen Arbeit, die vom Konzentrationsausgleich herrührt.

Die Formel hat sich an zahlreichen Messungen bestätigt.⁴⁰⁸⁾

Sie läßt sich auch benutzen, um unbekannte Konzentrationen (z. B. bei Komplexsalzen) zu bestimmen (vgl. Nr. 21).

Eine kinetische Theorie, die unsere Gleichungen (158) auf Grund der *Brownschen* Bewegung³⁹⁵⁾ ableitet, hat *Debye* gegeben.^{408a)}

Man kann (158) auch direkt durch Betrachtung der Arbeitsleistung in der ganzen Kette thermodynamisch ableiten, ohne auf die Potentiale an den einzelnen Grenzflächen einzugehen, indem man beachtet, daß beim Durchgang von F *Coulomb* je $\frac{n}{\nu}$ Kationen und Anionen aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung übergehen.

b) *Zwei verschiedene Metallelektroden.* Die betrachtete Kette sei folgendermaßen zusammengesetzt:

Metall 1 | Salzlösung von Metall 1, C_1 | Salzlösung von Metall 2, C_2 | Metall 2.

Das Diffusionspotential an der Stelle 3 wollen wir der Bequemlichkeit halber hier und auch weiterhin durch einen der in Nr. 46 erwähnten Kunstgriffe ausgeschaltet denken. Sonst ist es einfach zu addieren.

408) *W. Nernst*, l. c.; *A. Ogg*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 235; *F. Dolezalek*, Z. f. ph. Ch. 26 (1898), p. 321; *G. Preuner*, ebenda 42 (1903), p. 50; Unabhängigkeit vom Anion: *B. Neumann*, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 193; Methylalkohol als Lösungsmittel: *C. Dempwolff*, Phys. Z. 5 (1904), p. 637. In geschmolzenen Salzen als Lösungsmittel (oft nur bei geringen Konzentrationen gut): *A. Roshdestwensky* u. *W. C. Mc. Lewis*, J. Chem. Soc. 99 (1911), p. 2138; 101 (1912), p. 2094; *J. M. Bell* u. *A. L. Feild*, J. Am. Chem. Soc. 35 (1913), p. 715; *Cl. Gordon*, Z. f. ph. Ch. 28 (1899), p. 302; *H. M. Goodwin* u. *H. A. Wentworth*, Phys. Rev. 24 (1907), p. 77; *O. Sackur*, Z. f. ph. Ch. 83 (1913), p. 305.

408a) *P. Debye*, Phys. Z. 18 (1917), p. 144.

Dann herrscht an der ersten Grenzfläche das Potential $-\frac{RT}{v_1} \lg \frac{C_{01}}{C_1}$, an der zweiten $-\frac{RT}{v_2} \lg \frac{C_{02}}{C_2}$, wo C_{01} , C_{02} die zu den Metallen 1 und 2 im Sinne der Gl. (152) zugehörigen Größen C_0 bedeuten. Hierzu kommt noch die Potentialdifferenz E_{12} an der Berührungsstelle beider Metalle außerhalb der Kette, doch pflegt man sie wegen ihrer Kleinheit nicht zu berücksichtigen. Es gilt exakt nach (149) und (150) für das Ionengleichgewicht in 1 und 2 und das Elektronengleichgewicht an der Kontaktstelle 12

$$(149') \quad \begin{cases} E_1 = \frac{1}{v_1 F} (\mu_{1+}^{(L)} - \mu_{1+}^{(M)}) = \frac{1}{v_1 F} (\mu_{1+}^{(L)} + v_1 \mu_{1El}^{(M)} - \mu_{1A}^{(M)}), \\ E_2 = \frac{1}{v_2 F} (\mu_{2+}^{(L)} - \mu_{2+}^{(M)}) = \frac{1}{v_2 F} (\mu_{2+}^{(L)} + v_2 \mu_{2El}^{(M)} - \mu_{2A}^{(M)}), \\ E_{12} = \frac{1}{F} (\mu_{2El}^{(M)} - \mu_{1El}^{(M)}). \end{cases}$$

Also

$$(149'') \quad -E = E_1 - E_2 + E_{12} = \frac{1}{v_1 F} (\mu_{1+}^{(L)} - \mu_{1A}^{(M)}) - \frac{1}{v_2 F} (\mu_{2+}^{(L)} - \mu_{2A}^{(M)}).$$

Es sind also aus Gleichung (149'') die auf die Elektronen bezüglichen Glieder verschwunden, bzw. an Stelle der Ionenpotentiale im Metall die Atompotentiale getreten. Das ist auch zu verlangen, denn beim virtuellen Umsatz an einer Elektrode allein sind die den abgegebenen (aufgenommenen) Ionen äquivalenten Elektronen in der Elektrode überschüssig (fehlen dort), während für die ganze Kette sich das gerade kompensiert und die Übertrittsarbeit aus der einen in die andere Elektrode das Kontaktpotential liefert, das in (149'') nicht explizite auftritt. Überhaupt beziehen sich alle thermodynamischen Formeln stets auf eine vollständige Kette und da auch alle Messungen sich auf solche beziehen, sind auch die Kontaktpotentiale richtig berücksichtigt.

Zur Angabe der sogenannten Normalpotentiale pflegt man als die eine Elektrode nach dem Vorschlag von *Nernst*⁴⁰⁹⁾ eine sogenannte Normalwasserstoffelektrode zu benutzen und setzt ihr Potential Null. Dem Potential von Metallen, die gegenüber einer solchen sich in normaler Lösung ihrer Salze negativ laden, gibt man das negative Vorzeichen.^{409a)} Sie haben also einen stärkeren Lösungsdruck als die Wasserstoffelektrode. Man nennt sie auch unedle oder elektropositive Metalle (letzteres, da sie ein besonders starkes Bestreben haben,

409) *W. Nernst*, Z. f. El. 7 (1900), p. 253. Für den Bau einer solchen Elektrode sehe man die zitierten Lehrbücher.

409a) Nach *R. Luther*. Doch wird auch das entgegengesetzte Vorzeichen benutzt.

positive Ionen zu bilden).⁴¹⁰⁾ An Stelle des angegebenen Nullpunktes ist auch die Normalkalomelektrode nach *Ostwald* in Gebrauch.^{409b)}

Über die Frage, welches Potential diesen Elektroden wirklich zukommt, welcher Wert also zu den so gemessenen zu addieren ist, um den wahren zu bekommen, vgl. die zitierten Lehrbücher von *Le Blanc*, *Förster* usw.

Die gewöhnlichen Normalpotentiale gelten nur bei dicken Schichten der Elektroden. Besteht die Elektrode aus einem auf Platin niedergeschlagenen anderen Metall, so nähert sich unterhalb einer Dicke von einigen $\mu\mu$ das Potential dem des Platins.⁴¹¹⁾ Jedenfalls hängt das mit einer Änderung der Haftintensität und damit der Größe μ (Nr. 54) zusammen. Ist nur mehr ein Teil der Oberfläche bedeckt, so haben wir das Verhalten einer Legierungselektrode (Nr. 50), wobei es thermodynamisch gleichgültig ist, ob es sich wirklich um eine feste Lösung oder um einen Teil einer Molekularschicht handelt (Nr. 10).

Auch aus zwei Elektroden des gleichen Metalls in verschiedenen Zuständen 1 und 2 läßt sich eine Kette zusammenstellen. Tauchen sie in die gleiche Lösung, so ist

$$(159) \quad + \nu FE = \mu_{1A} - \mu_{2A} = RT \lg \frac{C_{01}}{C_{02}},$$

die instabilere Form mit höherem Potential geht in die stabilere über. Endlich entstehen Potentialunterschiede, wenn sich die beiden Elektroden unter verschiedenem Druck oder auf verschiedenen Höhen befinden.⁴¹²⁾

Zur direkten *Berechnung der Potentiale aus thermodynamischen Daten* wären, da die Größen μ der reinen festen Elektroden aus dem *Nernstschen Theorem* bekannt sind, nur noch die der Lösungen nötig. Nun kann man sehr wahrscheinlich machen, daß die Ladung der

409b) *W. Ostwald*, Lehrb. d. allg. Ch., 1. Aufl. Leipzig 1888, 2. Bd. p. 947.

410) Für Isotope haben *G. v. Hevesy* u. *F. Paneth*, Wien. Ber. 124 (1915), p. 381 bis auf weniger als 10^{-4} Volt gleiche Werte gefunden.

411) *A. Overbeck*, Wied. Ann. 31 (1887), p. 337; *K. Schreiber*, Wied. Ann. 36 (1889), p. 662; *J. Koenigsberger* u. *W. J. Müller*, Phys. Z. 6 (1905), p. 844; 7 (1906), p. 796.

412) *Th. Descoudres*, Wied. Ann. 49 (1893), p. 284; 57 (1896), p. 232; *R. R. Ramsey*, Phys. Rev. 13 (1901), p. 1. Bei reinem Eisen unter Zug konnte keine Änderung nachgewiesen werden. *Th. W. Richards* u. *G. E. Behr*, Z. f. ph. Ch. 58 (1907), p. 301. Formeln hierfür bei *P. Duhem*, Le potentiel thermodynamique, 1886, p. 117; *H. Gibault*, Paris C. R. 113 (1891), p. 465; Lum. el. 42 (1891), p. 7, 63, 174, 226; *R. Gans*, Ann. d. Phys. 6 (1901), p. 315; siehe auch *R. Colley*, Pogg. Ann. 157 (1876), p. 370 u. 624; *E. Bichat* u. *R. Blondlot*, J. d. Phys. (2) 2 (1883), p. 503; *G. Gore*, Phil. Mag. 35 (1893), p. 97; negativ: *H. Wild*, Pogg. Ann. 125 (1865), p. 119.

Ionen ihre Entropie nicht verändert.⁴¹³) Es gilt also nur die Entropie beliebiger Lösungen zu berechnen. Der erste Ansatz von *Planck*⁴¹⁴) hat noch keine Prüfung erlaubt, da die spezifischen Wärmen von Lösungen bei tiefen Temperaturen unbekannt sind. *Herzfeld*⁴⁾ nimmt an, daß Lösungen die gleiche Entropie haben wie der Gaszustand bei gleicher Konzentration. Dabei ergeben sich Gruppen von Elementen, die untereinander gleiche, aber bis in die Zehntelvolt gehende Unterschiede gegen die Messung ergeben, z. B. Zn, Cu⁺, Cu⁺⁺ oder Ag, Tl, Pb. Ferner ergeben sich die Gruppen als identisch mit den Gruppen der Beweglichkeit.

50. Gemischte Elektroden. Bisher haben wir einfache Elektroden betrachtet. Nun bestehe die Elektrode aus zwei Metallen und tauche in eine Lösung beider Ionen. Dann sind nach *Ostwald* folgende Fälle möglich.

I. Die beiden Metalle bilden ein *mechanisches Gemenge*. Dann muß sich an beiden Bestandteilen das gleiche Potential einstellen, sonst bilden sich Lokalströme, bis Gleichgewicht eintritt. Es muß dann gelten⁴¹⁵)

$$(160) \quad -E = \frac{RT}{v_1 F} \lg \frac{C_{01}}{C_1} = \frac{RT}{v_2 F} \lg \frac{C_{02}}{C_2}.$$

Da im allgemeinen C_{01} und C_{02} sehr verschieden sind, wird dies auch bei den C der Fall sein. Sei etwa $C_{01} > C_{02}$, also 2 das edlere. Dann wird, da C_1 nicht sehr wachsen kann, C_2 sehr klein werden müssen, d. h. es wird das edlere Metall fast vollständig niedergeschlagen. Tauchen wir unsere Elektrode in eine Lösung des Ions 1 allein, so werden anfangs die Lokalströme eine sehr geringe Menge von 2 in Lösung bringen müssen, bis die durch (160) geforderte Konzentration C_2 erreicht ist; dabei ändert die äquivalente abgeschiedene Menge des Ions 1 die große Konzentration C_1 nicht merklich. Umgekehrt muß in einer Lösung von 2 fast alles niedergeschlagen werden. Es bestimmt also praktisch das unedlere Metall das Potential.

II. Bildet sich eine *Legierung*, so liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, nur sind die Werte der $\mu_A^{(M)}$ (d. h. der dadurch nach (150), (152) bestimmten Lösungstensionen) nicht mehr die gleichen wie im massiven Metall. Handelt es sich um eine verdünnte Lösung des einen Metalls (1) im anderen, so kann man⁴¹⁶)

413) *W. Nernst*, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918, p. 154; *K. F. Herzfeld*, Ann. d. Phys. 51 (1916), p. 261.

414) *M. Planck*, Thermodynamik, Leipzig 1917, p. 281.

415) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 22 (1897), p. 539.

416) Die Arbeit von *W. Ramsay*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 359 hat gezeigt, daß die in Quecksilber gelösten Metalle einatomig sind.

(161) $\mu_{1A}^{(M)} = \mu_{1A}^{0(M)} + RT \lg C_{1A}$, d. h. $C_{01} = KC_{1A}$ (K von C_{1A} unabhängig) setzen, während der Wert von $\mu_{2A}^{(M)}$ fast der gleiche bleibt wie beim reinen Metall. Die Bedingung (160) wird dann

$$(162) \quad -E = \frac{1}{\nu_1 F} \left(\mu_{1A}^{0(M)} - \mu_{1+}^{0(L)} + RT \lg \frac{C_{1A}}{C_1} - \nu_1 \mu_{El}^{(M)} \right) \\ = \frac{1}{\nu_2 F} \left(\mu_{2A}^{(M)} - \nu_2 \mu_{El}^{(M)} - \mu_{2+}^{0(L)} - RT \lg C_2 \right).$$

Sei 2 Quecksilber, 1 *unedler als Quecksilber*. Wenn trotz der Lösung die Stellung des Metalls in der Spannungsreihe gegen Quecksilber nicht geändert wird, also $\mu_{1A}^{0(M)} + RT \lg C_{1A} > \mu_{2A}^{(M)}$ bleibt, so bestimmt wieder 1 das Potential.

Wir können so eine *Konzentrationskette aus zwei Amalgamen* des gleichen Metalls in der gleichen Lösung zusammenstellen, deren EMK.

$$(163) \quad +E = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_{1A}}{C_{2A}} \quad (417)$$

ist. Der Strom sucht wieder die Konzentrationen auszugleichen.

Jedenfalls ist aber wichtig, daß wir durch genügende Verdünnung jedes Metall beliebig edel machen können.

Ist ein *edles Metall* in Quecksilber gelöst, so arbeitet die Kette als Konzentrationskette in bezug auf Quecksilber.

Im allgemeinen kann man

$$\mu_{1A}^{(M)} = \mu_{1A}^{0(M)} + RT \lg x, \quad \mu_{2A}^{(M)} = \mu_{2A}^{0(M)} + RT \lg (1 - x)$$

setzen und in grober Näherung $\mu_{1A}^{0(M)}$, $\mu_{2A}^{0(M)}$ von x unabhängig machen. Ist $\nu_1 = \nu_2 = \nu$, so wird mit $RT \lg K_1 = \mu_{1A}^{0(M)} - \mu_{1+}^{0(L)}$ und entsprechender Bedeutung von K_2

$$(164) \quad -E = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{K_1 K_2}{K_2 C_1 + K_1 C_2},$$

also entsteht für $K_1 = K_2$, d. h. *sehr ähnliche Metalle*, die *Nernstsche* Formel mit $C_1 + C_2$, der Gesamtkonzentration.^{409) 418)}

In der Elektrode selbst stellt sich jedenfalls außer dem Gleichgewicht für das erste Metall ein solches für das zweite

$$\mu_{2A}^{(M)} = \mu_{2+}^{0(L)} + \nu_2 \mu_{El}^{(M)}$$

ein. Wenn durch dieses zweite Gleichgewicht μ_{El} abgeändert wird, ändert sich auch das Kontaktpotential im Vergleich zum reinen Metall 1.

417) *Th. W. Richards* u. *G. S. Forbes*, Z. f. ph. Ch. 58 (1907), p. 683; *Th. W. Richards*, *J. H. Wilson* u. *R. Garrod Thomas*, Z. f. ph. Ch. 72 (1910), p. 129; ferner *Th. W. Richards* u. *G. Lewis*, Z. f. ph. Ch. 28 (1898), p. 1; *N. v. Türin*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 340; 7 (1891), p. 221; *G. Meyer*, Z. f. ph. Ch. 7 (1891), p. 477; *Wied. Ann.* 40 (1890), p. 244.

418) *G. v. Hevesy* u. *F. Paneth*, *Wien. Ber.* 123 IIa (1914), p. 1909; *Phys. Z.* 15 (1914), p. 797; *K. Fajans*, *Phys. Z.* 15 (1914), p. 935.

III Es bilde sich eine *Verbindung*, dann kommen drei Ionenarten im Metall und der Lösung vor, nämlich die der Komponenten und die der Verbindung. Zwischen diesen gilt die Dissoziationsgleichung. Besteht bezüglich der erstgenannten beiden Ionen Gleichgewicht, so auch für das dritte, wie man beim Hinschreiben der Potentialgleichung sofort sieht. Ausführliche Diskussion der Verhältnisse, die infolge begrenzter Löslichkeit der beiden Metalle eintreten können, findet man im angeführten Lehrbuch von *van Laar*, p. 231f.⁴¹⁹⁾

Bei all diesen Überlegungen ist vorausgesetzt, daß genügende Diffusion die Gültigkeit der Lösungsgesetze ermöglicht, vgl. Nr. 40.³⁶⁴⁾

51. Gaselektroden. a) *Die elektromotorische Wirksamkeit von Gasen*. Auch Gase, sowohl Kationen bildende (H_2) als auch Anionenbildner (O_2 , die Halogene) können sich elektromotorisch betätigen.⁴²⁰⁾ Wenn man ihre wässerigen Lösungen, im Gleichgewicht mit Gas von 1 Atmosphäre, zu einer Kette zusammenstellen würde, würde diese aber nicht wirken. Der Grund liegt in viel zu langsamer Nachlieferung der Ionen, die wohl auf dem Umweg über freie Atome erfolgt.⁴²¹⁾ Die einzige Möglichkeit, eine schnellere Einstellung des Gleichgewichts zu erreichen, liegt darin, das Gas in einem Medium zu lösen, wo das Gleichgewicht viel stärker von der Seite der Moleküle nach der Seite der Atome und Ionen verschoben ist, denn dann ist auch die *Einstellungsgeschwindigkeit* hinreichend. Als solche Medien genügen nun für Wasserstoff Metalle, besonders Platin und Palladium, für die Anionenbildner neben diesen auch Kohle, die bei Wasserstoff unwirksam bleibt.⁴²²⁾ Es scheint ziemlich sicher, daß der Wasserstoff in den Platinmetallen größtenteils in Atome zerfallen ist und diese mit dem

419) Weitere theoretische Arbeiten *W. Reinders*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 225; 54 (1906), p. 609; *J. J. van Laar*, Amst. Ak. 1903, p. 558; Arch. Neerl. (2) 8 (1903), p. 296; *F. Haber*, Z. f. El. 8 (1902), p. 541; experimentell: *M. Herschkowitsch*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 123; *A. Ogg*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 285; *W. Jäger*, Wied. Ann. 65 (1898), p. 106; *H. Bijl*, Z. f. ph. Ch. 41 (1902), d. 641; *E. S. Shepherd*, J. ph. Ch. 7 (1903), p. 15; *M. Sack*, Z. f. anorg. Ch. 34 (1903), p. 286; *N. Puschin*, Z. f. anorg. Ch. 56 (1908), p. 1; *H. P. Cady*, J. ph. Ch. 2 (1898), p. 551; 3 (1899), p. 95; *A. Schoeller*, Z. f. El. 5 (1899), p. 259; *S. Lindeck*, Wied. Ann. 35 (1888), p. 311, ferner die in Anm. 364 genannte Arbeit.

420) *W. R. Grove*, Phil. Mag. (3) 14 (1839), p. 127.

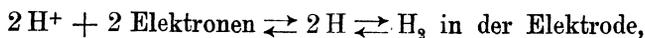
421) Wie weit man vom Gleichgewicht entfernt ist, erkennt man an der Betrachtung der kleinen Wasserstoffdichte, die mit Wasserdampf im Gleichgewicht ist.

422) *A. Nobis*, Diss. Dresden 1909. Es scheint plausibel, daß im Gleichgewicht Wasserstoffion (Halogenatom) + Elektron \rightleftharpoons Wasserstoffatom (Halogenion) die rechte Seite bevorzugt ist, also die Ionenbildung bei den Anionenbildner leichter erfolgt.

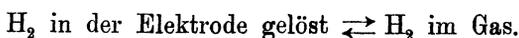
Metalle eine Legierung bilden (Nr. 45).^{422a)} Wir haben dann die gleichen Verhältnisse wie bei den gemischten Elektroden, nur daß noch das Gleichgewicht in der Wasserstoff-Platin-Elektrode

$$(165) \quad 2\mu_{\text{H}^+}^{(M)} + 2\mu_{\text{El}}^{(M)} = 2\mu_{\text{H}}^{(M)} = \mu_{\text{H}_2}^{(M)} = \mu_{\text{H}_2}^{(G)} \equiv \mu_{\text{H}_2}^{0(G)} + RT \lg C_{\text{H}_2}$$

hinzukommt. Die ersten beiden Gleichungen bestimmen die Gleichgewichte



die letzte Gleichung das Gleichgewicht



Daher wird das Potential für die Grenze wässrige Lösung gegen Elektrode

$$(166) \quad FE = \mu_{\text{H}^+}^{(L)} - \mu_{\text{H}^+}^{(M)} = -RT \lg \frac{K\sqrt{C_{\text{H}_2}}}{C_{\text{H}^+}}; \quad RT \lg K = \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^{0(G)} - \mu_{\text{H}^+}^{0(L)};$$

ganz entsprechende Formeln, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen, gelten für die Anionen bildenden Gase.

b) *Verzögerte Einstellung des Gleichgewichtes bei verschiedenen Herstellungsarten der Gasbeladung.* Allerdings stellt sich der Gleichgewichtszustand auch an Platinelektroden äußerst langsam her. Der Grund kann sowohl physikalischer Natur (langsame Diffusion) als auch chemischer (Langsamkeit der Bildung und des Zerfalls der Verbindung) sein; in Wirklichkeit werden wohl beide Umstände zusammenwirken. Die Verzögerung geht beim Sauerstoff so weit, daß es nicht möglich ist, Gleichgewichtswerte zu messen. Entwickelt man das Gas an der Elektrode elektrolytisch, so sammelt sich infolge der Langsamkeit des Vorganges im stationären Zustand mehr Gas in der Elektrode an, als unter Atmosphärendruck im Gleichgewicht wäre und es tritt die sogenannte *Überspannung* auf, die vom Material und, der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode abhängt. Die Eindringungstiefe (Adsorptionsvolumen^{462a)}) läßt sich aus der Dicke der Elektrode schätzen, von der ab die Überspannung konstant ist.⁴²⁴⁾ Nur an platinierterm Platin ist die Überspannung null. Nach dem Aufhören der elektrolytischen Gasentwicklung geht die Überspannung

422a) Dagegen spricht der von *Willstätter*^{390a)} u. a. geführte Nachweis der Notwendigkeit des Sauerstoffs bei der Katalyse von Hydrierungen dafür, daß dort und infolgedessen wohl auch hier der Wasserstoff durch eine Wasserstoffverbindung eines Platinoxids übertragen wird. Formel (166) ist natürlich vom Mechanismus unabhängig, wenn nur die Wasserstoffverbindung einen kleinen Bruchteil des Oxyds ausmacht.

423) *J. N. Pring*, Z. f. El. 19 (1913), p. 255.

zurück, doch ändert sich z. B. bei O_2 das Potential noch nach Wochen. Bei 300^0 dagegen geht die Einstellung ohne Störung vor sich.⁴²⁴)

Für Messungen der Überspannung siehe die unten zitierten Arbeiten.^{425) 426)}

H. G. Möller⁴²⁶⁾ hat gezeigt, daß die Überspannung der Oberflächenspannung parallel geht, und schloß daraus, daß an die Elektrode eine Haut von verdichtetem Gas anschließt, deren Druck die Überspannung entspricht und deren „Einsturz“ irreversibel erfolgt. Foerster⁴²⁷⁾ hat dagegen eingewandt, daß bei dieser Erklärung der Überspannung in der Schicht unwahrscheinlich hohe Drucke (bis 10^{40} atm.) herrschen müßten.

c) *Gaskonzentrationsketten*. Man kann aus Gaselektroden ganz wie bei den Amalgamen Konzentrationsketten herstellen, für die die Formel gilt:

$$(167) \quad E = \pm \frac{RT}{2\nu F} \lg \frac{C_1}{C_2},$$

wo die C die Gaskonzentrationen bedeuten, positives oder negatives Vorzeichen sich auf Kationen oder Anionen bildende Gase beziehen und der Nenner 2 von der Zweiatomigkeit herrührt.

Die Formeln (166) und (167) sind oft geprüft⁴²⁸⁾, doch ist nur an H_2 -Elektroden die Übereinstimmung stets gut.

Da in wässrigen Lösungen stets H^+ und OH^- Ionen vorhanden sind, werden sich alle Metallelektroden im Gleichgewicht nach den für gemischte Elektroden gültigen Gesetzen mit Wasserstoff und Sauerstoff beladen. Man kann sie dann stets als Wasserstoff- oder Sauerstoffelektroden berechnen.

424) F. Haber, Z. f. El. 12 (1906), p. 415; F. Haber u. F. Fleischmann, Z. f. anorg. Ch. 51 (1906), p. 245; F. Haber u. G. W. A. Foster, Z. f. anorg. Ch. 51 (1906), p. 289.

425) E. Pirani, Wied. Ann. 21 (1884), p. 64; W. A. Caspari, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 89; E. Müller, Z. f. anorg. Ch. 26 (1900), p. 1; A. Coehn u. K. Dannenberg, Z. f. ph. Ch. 38 (1901), p. 609; A. Thiel u. E. Breuning, Z. f. anorg. Ch. 83 (1913), p. 329.

426) H. G. Möller, Ann. d. Phys. 25 (1908), p. 725; Z. f. ph. Ch. 65 (1909), p. 226.

427) F. Foerster, Lehrbuch, 2. Aufl., p. 279.

428) F. Smale, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 577; 16 (1895), p. 562; L. Glaser, Z. f. El. 4 (1897), p. 355, 373, 424; V. Czepinski, Z. f. anorg. Ch. 30 (1902), p. 1; E. Bose, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 701; 38 (1901), p. 1 u. 28; E. Müller, Z. f. ph. Ch. 40 (1902), p. 158; Th. Wulf, Z. f. ph. Ch. 48 (1904), p. 87; J. Macintosh nach Jahn, Lehrbuch d. El., p. 387. Ältere Literatur bei Bose l. c. N. E. Loomis u. S. F. Acree, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916), p. 2391.

52. Oxydations- und Reduktionspotentiale. Einige Elemente vermögen mehrere verschiedenwertige Ionen zu bilden (Eisen Fe^{++} und Fe^{+++} , Kupfer Cu^+ und Cu^{++} , Quecksilber Hg_2^{++} und Hg^{++}). Wir können z. B. eine Kupferelektrode als gemischte Elektrode aus Cu^+ und Cu^{++} auffassen, in der Gleichgewicht zwischen den einwertigen Ionen Cu^+ und ihren Dissoziationsprodukten, nämlich den zweiwertigen Ionen und den Elektronen, besteht:

$$\mu_{\pm}^{(M)} = \mu_{\pm}^{(M)} + \mu_{e}^{(M)}.$$

Betrachtet man die einzelnen Ionenarten für sich, so gilt nach (154) für das Potential an der Elektrode

$$(168) \quad E_1 = -\frac{RT}{v_1 F} \lg \frac{C_{01}}{C_1}, \quad E_2 = -\frac{RT}{v_2 F} \ln \frac{C_{02}}{C_2},$$

wo C_{01} , C_{02} die jeder Ionenart entsprechenden Größen sind. An der Metallelektrode als einer gemischten Elektrode müssen sich nach (160) die Konzentrationen so einstellen, daß $E_1 = E_2$ wird, also

$$(169) \quad \frac{RT}{v_1 F} \ln \frac{C_{01}}{C_1} = \frac{RT}{v_2 F} \ln \frac{C_{02}}{C_2}.$$

Durch die Konzentration eines Ions ist das Potential und damit auch die Konzentration des anderen gegeben. Tauchen wir aber in eine Lösung, die die beiden Ionen in beliebigem Verhältnis enthält (nicht in dem Gleichgewichtsverhältnis (169)), eine Platinelektrode statt einer Kupferelektrode, so scheidet sich auf ihr eine bestimmte Menge Cu aus, und diese Menge (und damit das Potential) kann sich so einstellen, daß das Konzentrationsverhältnis bestehen bleibt. Nehmen wir an, daß das Verhältnis der Lösungstensionen $C_{01}(x)$ von Cu^+ und $C_{02}(x)$ von Cu^{++} unabhängig sei von der Menge x des abgeschiedenen Kupfers, also

(169') $C_{01}(x) : C_{02}(x) = K_1 : K_2$, $C_{01}(x) = K_1 f(x)$, $C_{02}(x) = K_2 f(x)$, wo f eine unbekannt Funktion ist, so sind die Gleichgewichtspotentiale nach (168)

$$(170) \quad E_{\text{Pt}} = -\frac{RT}{v_1 F} \lg \frac{K_1 f}{C_1} = -\frac{RT}{v_2 F} \lg \frac{K_2 f}{C_2},$$

Elimination von f ergibt

$$(171) \quad E_{\text{Pt}} = -\frac{RT}{F} \frac{1}{v_2 - v_1} \lg \frac{K_2 C_1}{K_1 C_2}.$$

Die Formel wurde gut bestätigt.⁴²⁹⁾ Wenn man Strom mit dem Platin

429) R. Peters, Z. f. ph. Ch. 26 (1898), p. 193; K. Schaum, Sitzber. Nat. Ges. Marburg 1898, Nr. 7, p. 137; Z. f. El. 5 (1899), p. 316; C. Fredenhagen, Z. f. anorg. Ch. 29 (1902), p. 396; R. Abegg u. J. F. Spencer, Z. f. anorg. Ch. 44 (1905), p. 379; W. Maitland, Z. f. El. 12 (1906), p. 263; R. Luther u. A. C. Michie, Z. f. El. 14 (1908), p. 826.

als Kathode durchschickt, also das Potential von Pt negativer macht, steigt die Menge des niederwertigen Ions, wobei der Mechanismus vielleicht der ist⁴³⁰), daß durch die Doppelschicht die hochwertigen Ionen am Austritt aus der Elektrode stärker gehindert werden als die niederwertigen. Einen Prozeß, bei dem die positive Ladung eines Ions steigt, nennt man in übertragenem Sinn Oxydation, den umgekehrten Vorgang Reduktion.

Luther⁴³¹) hat darauf hingewiesen, daß die Arbeit die gleiche sein muß, ob man das Metall direkt in das Ion 2 überführt oder auf dem Umweg über 1. Daher gilt

$$(171') \quad FE_1\nu_1 + FE_{Pt}(\nu_2 - \nu_1) = FE_2\nu_2, \quad E_2 = \frac{E_1\nu_1 + E_{Pt}(\nu_2 - \nu_1)}{\nu_2}.$$

E_2 liegt also stets zwischen E_1 und E_{Pt} .

Beziehung (171) wurde von Luther und Wilson⁴³¹) sowie von Immerwahr⁴³²) geprüft.

Taucht man in eine Lösung, die etwa einen Kupferstab in Cuprionen (und natürlich damit nach (169) in Gleichgewicht befindlichen Cuproionen) enthält, eine Platinelektrode, so stellt sich an ihr das Potential (171) ein, nur gilt jetzt zwischen C_1 und C_2 die Gleichgewichtsbeziehung (169) für die Cu-Ionen. Aus (169') folgt $\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_{01}}{C_{02}}$, wobei C_{01} und C_{02} die in (168) gemeinten Werte für massives Kupfer sind; hieraus und aus (169) und (171) findet man leicht $E = E_1 = E_2$, die Platinelektrode nimmt das Potential des Kupferstabes an.⁴³³) Das ist auch selbstverständlich, sonst würde beim Schließen der Kette ein Strom fließen, der die Pt-Elektrode mit einer massiven Kupferschicht bedecken würde. Diese schon von Luther gefundene Potentialübertragung wurde von Fr. Fischer⁴³⁴) eingehend untersucht.

In einer wässrigen Lösung sind stets auch H^+ und OH^- Ionen vorhanden. Es werden daher, um beim Beispiel der Cu-Ionen zu

430) Doch hat Hevesy nachgewiesen, daß in der Lösung direkt Ladungstausch zwischen den verschiedenwertigen Ionen erfolgt; G. v. Hevesy u. L. Zechmeister, Z. f. El. 26 (1920), p. 151.

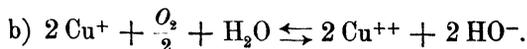
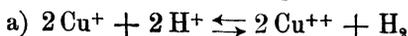
431) R. Luther, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 488; 36 (1901), p. 385.

432) Cl. Immerwahr, Z. f. anorg. Ch. 24 (1900), p. 269.

433) Das beweist andererseits, daß K_1f bzw. K_2f auch bei so kleinen abgetrennten Mengen, daß kein Überzug entsteht, den gleichen Wert wie für massives Metall annehmen kann. Es scheidet sich eben soviel aus, daß diese Beziehung besteht, sonst kann die Elektrode nicht gleichzeitig mit C_1 und C_2 im Gleichgewicht sein.

434) Fr. Fischer, Z. f. ph. Ch. 52 (1905), p. 55.

bleiben, auch Reaktionen nach folgenden Gleichungen erfolgen:



Entsprechend der Wasserstoffionenkonzentration und dem Potential der Platinelektrode wird sich diese mit Wasserstoff beladen, und zwar wird das chemische Potential des Wasserstoffs gerade der Umsetzung a) entsprechen, wie das Hinschreiben der Gleichgewichtsbedingung und des Elektrodenpotentials sofort zeigt. Das gleiche gilt für die Sauerstoffreaktion b). *Nernst*⁴³⁵⁾ hat daher angenommen, daß das Potential solcher Oxydations-(Reduktions)elektroden durch Abscheidung von H (O) aus der Lösung zustande kommt. Natürlich führt diese Auffassung zum gleichen Resultat für das Gleichgewichtspotential und gibt nur einen anderen Mechanismus der Potentialeinstellung. *Foerster*⁴³⁷⁾ macht indessen den Einwand, daß Formel (171) auch in nichtwässrigen Lösungen (Pyridin) gilt.⁴³⁶⁾

Außer den eben besprochenen gibt es noch andere Möglichkeiten^{438) 439) 442)}, bei denen Oxydations- oder Reduktionsprozesse sich elektromotorisch betätigen. In diesen Fällen dürfte es das einfachste sein, die eben beschriebene *Wasserstoff-*, bzw. *Sauerstoffbeladung* als den primären Vorgang anzusehen. Daß sie tatsächlich eintritt, haben *Nernst* und *Lessing* dadurch gezeigt⁴³⁵⁾, daß das Gas von der beladenen Seite eines dünnen Palladiumbleches nach der anderen durchdiffundierte.

Solche Vorgänge gehen anfangs offenbar in der ganzen Lösung vor sich, zwar irreversibel (da das gebildete H₂ weggeht) aber sehr langsam. An der Elektrode kann sich der Vorgang dauernd abspielen, weil dort die gebildeten OH⁻ durch die Umsetzung

435) *W. Nernst* u. *A. Lessing*, Gött. Ber. 1902, p. 146; vgl. *G. Bredig*, Maandblatt v. Nat. 1894.

436) *R. Abegg* u. *J. Neustadt*, Z. f. El. 15 (1909), p. 264; Diskussion Z. f. El. 16 (1910), p. 520.

437) *F. Foerster* in seinem Lehrbuch, 2. Aufl., p. 175.

438) *W. D. Bancroft*, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 387; *W. Nernst* u. *O. Sand*, Z. f. ph. Ch. 48 (1904), p. 601; *C. J. Thatcher*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 641; *O. Flaschner*, Monatshefte 28 (1907), p. 209; *F. Haber*, Z. f. ph. Ch. 32 (1900), p. 193; *R. Ruß*, Z. f. ph. Ch. 44 (1903), p. 641; *W. Löb*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 641 schreibt den Metallionen den Hauptanteil an der Potentialbildung zu. *W. Löb* u. *R. Moore*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 418 und *J. Tafel*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 187 nehmen eine Wirkung der Ionen an der Elektrodenoberfläche an.

439) *O. F. Tower*, Z. f. ph. Ch. 18 (1895), p. 17.

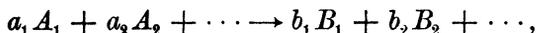
$2 \text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ unter elektrischer Arbeitsleistung verschwinden können.

Unter je höherem Druck der entwickelte Wasserstoff (Sauerstoff) steht, je niedriger (höher) also das Potential ist, desto stärker ist das Reduktions-(Oxydations)mittel.⁴⁸⁶⁾

Ist das Potential höher als das der Sauerstoffelektrode, d. h. ist das Oxydationsmittel mit O_2 von höherem als Atmosphärendruck im Gleichgewicht, so entwickelt es von selbst O_2 .

Häufig werden verschiedene Reaktionswege nebeneinander möglich sein, die aber alle zum gleichen Resultat führen, da im Gleichgewicht die chemischen Potentiale gleich sind und nur diese in die EMK. eingehen.

53. Chemisches Gleichgewicht und Potentiale der ganzen Kette. Die zuletzt besprochenen Erscheinungen lassen sich auch durch Formeln beschreiben, mit denen *van t'Hoff* 1886 die Potentiale in Zusammenhang mit den Abweichungen vom Gleichgewicht gebracht hat.³⁹⁴⁾ Wir müssen nun die ganze Kette betrachten, ohne die Potentialdifferenzen zu lokalisieren. Mit dem Durchgang der Elektrizitätsmenge F sei der Umsatz verknüpft



dann lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$(172) \quad a_1 \mu_{A_1} + a_2 \mu_{A_2} + \dots - b_1 \mu_{B_1} - b_2 \mu_{B_2} - \dots = EF.$$

Kann man den gleichen Umsatz (bei anderer Anordnung) erzielen, ohne daß elektrische Arbeit geleistet wird, so treten im Gleichgewicht andere Konzentrationen auf, für die man eine Beziehung erhält, wenn man $E = 0$ setzt, nämlich

$$(173) \quad a_1 \mu'_{A_1} + a_2 \mu'_{A_2} + \dots - b_1 \mu'_{B_1} - b_2 \mu'_{B_2} - \dots = 0.$$

Subtrahiert man das von (172), so fallen alle Glieder, die sich auf reine kondensierte Stoffe beziehen, weg, da für sie $\mu = \mu'$ ist; wir denken uns diese Glieder also im folgenden weg. Sind im übrigen nur verdünnte Lösungen vorhanden, so ist

$$(174) \quad \mu - \mu' = RT \lg \frac{C}{C'},$$

wo die C' nach (173) zueinandergehörige Gleichgewichtskonstanten sind. Es wird also

$$(175) \quad EF = RT(a_1 \lg C_{A_1} + a_2 \lg C_{A_2} + \dots - b_1 \lg C_{B_1} - \dots) \\ - RT(a_1 \lg C'_{A_1} + a_2 \lg C'_{A_2} + \dots - b_1 \lg C'_{B_1} - \dots),$$

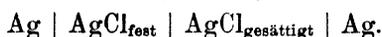
oder, da die Gleichgewichtsgleichung nach Nr. 12 $\frac{C'^{a_1} C'^{a_2}}{C'^{b_1} C'^{b_2}} = K$ lautet,

$$(176) \quad EF = RT \left(\lg \frac{C_{A_1}^{a_1} C_{A_2}^{a_2}}{C_{B_1}^{b_1} C_{B_2}^{b_2}} - \lg K \right).$$

Es mögen z. B. zwei Zn-Elektroden in zwei sich berührende Lösungen eines Zinksalzes in Wasser und Phenol tauchen. Im *Verteilungsgleichgewicht* (Nr. 35) gilt die Gleichung $\frac{C'_1}{C'_2} = K$; Ketten, in denen dieses Gleichgewicht erreicht ist, haben also die EMK. null.⁴⁴⁰⁾ Außerhalb des Verteilungsgleichgewichtes gilt nach (176)

$$(177) \quad E = + \frac{RT}{2F} \lg \frac{C_1}{C_2} K.$$

Ähnlich verhält sich das System⁴⁴¹⁾



Auch hier ist wegen der Sättigung ($C = C'$) die EMK. null. Daran ändert sich auch nichts, wenn wir zu der gesättigten AgCl-Lösung noch Cl-Ion im Überschuß (Konzentration C) setzen, so daß $C_{\text{Ag}} C_{\text{Cl}} = K$ (Nr. 14) bleibt. Da an der rechten Ag-Elektrode das Potential $-\frac{RT}{F} \lg \frac{C_{\text{O,Ag}}}{C_{\text{Ag}}}$ (Nr. 48) herrscht, ist das Potential *an der mit festem AgCl bedeckten linken Ag-Elektrode*

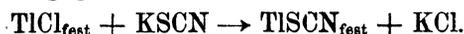
$$(178) \quad -\frac{RT}{F} \lg \frac{C_{\text{O,Ag}}}{C_{\text{Ag}}} = -\frac{RT}{F} \lg \frac{C_{\text{Cl}} C_{\text{O,Ag}}}{K};$$

eine solche Elektrode ist *für das Anion Cl⁻ umkehrbar* (umkehrbare Elektrode II. Art).

Ein komplizierterer Fall ist



Die Umsetzung geht nach der Gleichung



440) R. Luther, Z. f. ph. Ch. 19 (1896), p. 529, dort auch experimentelle Bestätigungen; ferner E. Abel, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 612.

441) F. Haber, Ann. d. Phys. 26 (1908), p. 927.

442) C. Knüpfer, Z. f. ph. Ch. 26 (1898), p. 255. Weitere Beispiele: A. Findlay, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 409; F. Haber u. R. Ruß, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 257; V. Rothmund, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 69; G. N. Lewis, Z. f. ph. Ch. 55 (1906), p. 465; A. J. Allmand, Z. f. El. 16 (1910), p. 254; O. Sackur u. E. Fritzmann, Z. f. El. 15 (1909), p. 842; R. Luther u. V. Sammet, Z. f. El. 11 (1905), p. 293; R. Abegg, Z. f. El. 13 (1907), p. 440; P. P. Fedotieff, Z. f. anorg. Ch. 69 (1910), p. 22; K. Jellinek, Z. f. El. 17 (1911), p. 157; L. Kovach, Z. f. ph. Ch. 80 (1912), p. 107; V. Sammet, Z. f. ph. Ch. 53 (1905), p. 641; J. N. Brönsted Z. f. ph. Ch. 65 (1909), p. 84, 744.

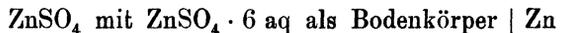
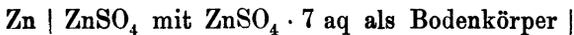
Im Gleichgewicht wäre bei gesättigtem TiCl_3 , TiSCN

$$C'_{\text{Ti}} C_{\text{Cl}} = K_1, \quad C'_{\text{Ti}} C'_{\text{SCN}} = K_2, \quad \text{also} \quad \frac{C'_{\text{SCN}}}{C_{\text{Cl}}} = \frac{K_2}{K_1} = K,$$

welche Zahl sich aus der Löslichkeit direkt bestimmen läßt. Dann wird

$$(179) \quad E = \frac{RT}{F} \left(-\lg K + \lg \frac{C_{\text{SCN}}}{C_{\text{Cl}}} \right).$$

Den Umstand, daß beim Gleichgewicht $E = 0$ wird, kann man zur Bestimmung von Umwandlungspunkten benutzen, indem man etwa folgende Kette bildet:



und die Änderung von E mit der Temperatur beobachtet.⁴⁴³⁾

54. Berechnung der EMK. aus anderen Größen, konzentrierte Lösungen. Endlich haben wir eine Reihe von Fällen zu besprechen, in denen man ohne Rücksicht darauf, ob die Lösungen verdünnt sind, die EMK. aus anderen Größen zu bestimmen sucht und die Ionenkonzentrationen nicht einführt.

a) Bei *gesättigten* Lösungen mit festem Bodenkörper finden alle Umsetzungen nur zwischen reinen kondensierten Stoffen statt, das *Nernstsche Theorem* gestattet die vollständige Berechnung der chemischen Potentialdifferenzen aus der Wärmetönung und den spezifischen Wärmen (Gleich. (18))

$$(180) \quad E_{\text{ges.}} F = \sum \mu = \mu_0 - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum \frac{\gamma}{\nu} dT + p \sum \frac{V}{\nu}.$$

Hier ist also die in (176) aus der Erfahrung zu bestimmende Gleichgewichtskonstante K aus dem *Nernstschen Theorem* berechnet.

Sind die gesättigten Lösungen genügend verdünnt, so gestattet die Kenntnis ihrer Konzentration $C_{\text{ges.}}$ den Übergang zu beliebigen Konzentrationen C mittelst

$$E - E_{\text{ges.}} = \sum \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C}{C_{\text{ges.}}}.$$

Die theoretische Berechnung der Löslichkeit erfordert wieder Kenntnis der Entropie der Lösung und führt auf diesem Umweg zur gleichen Formel wie die direkte Rechnung. Gleichung (180) ist an zahlreichen Beispielen geprüft und stets sehr gut bestätigt.⁴⁴⁴⁾

443) E. Cohen, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 53; 34 (1900), p. 179; E. Cohen u. G. Bredig, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 535; J. H. van t'Hoff, E. Cohen, G. Bredig, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 453.

444) W. Nernst, Berl. Ber. 1909, p. 247; F. Halla, Z. f. El. 14 (1908), p. 411; 17 (1911), p. 179; W. Nernst, Z. f. El. 16 (1910), p. 517; A. Magnus, Z. f. El. 16

b) Der zweite Fall betrifft Reaktionsprodukte mit *merklichem Dampfdruck*. Untersuchen wir z. B. die Kette $H_2 | HCl | Cl_2$, so hat die Salzsäure über ihrer wässrigen Lösung eine gewisse Konzentration C_{HCl} und diese ist im Gleichgewicht mit (sehr kleinen) Konzentrationen C'_{H_2} von H_2 und C'_{Cl_2} von Chlor. Es ist dann in unserer Formel (175) für die C zu setzen C_{H_2} , C_{Cl_2} , C_{HCl} , für die C' entsprechend C'_{H_2} , C'_{Cl_2} , $C'_{HCl} = C_{HCl}$; das ergibt

$$(181) \quad E = \frac{RT}{2F} \lg \frac{C_{H_2} C_{Cl_2}}{C'_{H_2} C'_{Cl_2}}.$$

Nun kann man die C'_{H_2} und C'_{Cl_2} auch nach den theoretischen Formeln berechnen⁴⁴⁵), die aus dem *Nernstschen Theorem* folgen. Somit ist E bekannt, wenn man C'_{HCl} , die Dichte des HCl dampfes über der Lösung, kennt.

Eine ganz analoge Formel gilt für die Knallgaskette, nämlich

$$(181') \quad E = \frac{RT}{4F} \lg \frac{C_{H_2}^2 C_{O_2}}{C'_{H_2}{}^2 C'_{O_2}}.$$

Da die Konzentrationen C' sich ebenso wie vorher finden lassen, kommt man auf diesem Wege zu einem einwandfreien Wert für die Sauerstoffelektrode, die sonst der direkten Ermittlung große Schwierigkeiten in den Weg setzt.

c) Die dritte Gruppe bilden reine Konzentrationsketten beliebiger Konzentrationen, die schon *Helmholtz*⁴⁴⁶) der Berechnung zugänglich machte, indem er sie als Konzentrationskette in bezug auf Wasser ansah.

Bei einem Konzentrationselement (Nr. 49a) werden beim Durchgang der Elektrizitätsmenge νF n Mol Salz aus der Umgebung der Kathode zur Anode geschafft, abgesehen davon, daß Metall ohne Arbeit oder Energieänderung von der Anode zur Kathode geht. n ist die Überführungszahl des Anions und kann von der Konzentration abhängen. Dasselbe Resultat können wir auch erreichen, wenn wir die entsprechende Wassermenge in umgekehrter Richtung bewegen. Sei die Menge Wasser, die auf ein Mol Elektrolyt kommt, in Molen

(1910), p. 273; *F. Pollitzer*, Z. f. El. 17 (1911), p. 5; 19 (1913), p. 513; *U. Fischer*, Z. f. anorg. Ch. 78 (1912), p. 41; *L. Wolff*, Diss. Berlin 1913; Z. f. El. 20 (1914), p. 19; *H. Braune* u. *F. Koref*, Z. f. anorg. Ch. 87 (1914), p. 175.

445) *M. Bodenstein* u. *A. Geiger*, Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 70; *W. Nernst* u. *H. v. Wartenberg*, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 534; *R. Wegscheider*, Z. f. ph. Ch. 79 (1912), p. 223.

446) *H. v. Helmholtz*, Berl. Monatsber. 26./XI. 1877; Wied. Ann. 3 (1878), p. 201; Ges. Abh. I, p. 840; Berl. Ber. 27./VII. 1882; Ges. Abh. II, p. 979.

ausgedrückt $m(C)$, dann ist die Gleichgewichtsbedingung

$$\nu F dE = n_{-m}(C) d\mu_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$(182) \quad \nu F E = \int_{K_a}^A n_{-m}(C) d\mu_{\text{H}_2\text{O}},$$

zu integrieren von der Kathode zur Anode. Nun ist das Wasser dauernd mit seinem Dampf im Gleichgewicht, es gilt also

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{Dampf}}.$$

Es ist aber nach (*Bryan* 158) für konstantes T

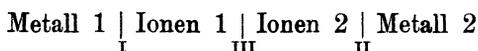
$$(183) \quad d\mu_{\text{Dampf}} = v_0 dp.$$

Führen wir das in (182) ein, so erhalten wir die Formel von *Helmholtz*.

Setzt man andererseits die Werte für verdünnte Lösungen ein, so wird man wieder auf die *Nernstsche* Formel (158) zurückgeführt. *Jahn*⁴⁴⁷⁾ hat dabei in der Entwicklung das quadratische Glied der Konzentrationen beibehalten.

Helmholtz konnte seine Formel an Messungen von *J. Moser*⁴⁴⁸⁾ prüfen und bestätigen. Auch *Dolezalek*⁴⁴⁹⁾ hat die Akkumulatoren nach dieser Formel berechnet.

55. Das Elektronengleichgewicht. Betrachten wir eine Kette



so wissen wir, daß in bezug auf die positiven Ionen an den Grenzen I und II Gleichgewicht herrscht. Das folgt daraus, daß sich bei Änderung der Zahl der positiven Ionen sehr schnell die Gleichgewichtsbedingung (Nr. 48)

$$- \nu_1 F E_1 = \mu_{1+}^{(M)} - \mu_{1+}^{(L)}, \quad - \nu_2 F E_2 = \mu_{2+}^{(M)} - \mu_{2+}^{(L)}$$

einstellt. An III herrscht kein Gleichgewicht. Das in III bestehende Flüssigkeitspotential, das mit dem Gleichgewicht nichts zu tun hat, wollen wir uns durch eines der in Nr. 46 angegebenen Mittel unterdrückt denken.

Im Innern jeder einzelnen Elektrode wird nun zwischen positiven Ionen und Elektronen einerseits, neutralen Atomen andererseits, Gleichgewicht herrschen. Wir haben nun noch zu betrachten, inwieweit für die beiden letztgenannten Bestandteile sich das Gleichgewicht herstellt.

Zwischen zwei Metallen herrscht bei direkter Berührung Elektronengleichgewicht, wenn ihre Potentialdifferenz gegeneinander das

447) *H. Jahn*, Grundriß der Elektrochemie 1905, p. 345.

448) *J. Moser*, Wied. Ann. 3 (1878), p. 216; 14 (1881), p. 62.

449) *F. Dolezalek*, Wied. Ann. 65 (1898), p. 894.

Kontaktpotential E_{12} beträgt. Da es für das Gleichgewicht gleichgültig sein muß, ob sich die beiden Metalle direkt oder durch Vermittlung zweier Lösungen berühren, so folgt, daß nur dann *zwischen beiden Elektroden Elektronengleichgewicht* herrscht, wenn

$$(184) \quad E_1 - E_2 = - E_{12}$$

also *die gesamte EMK.* (Nr. 49 b) *gleich null* ist. Da dies im allgemeinen nicht der Fall ist, besteht für gewöhnlich kein Elektronengleichgewicht. Das Resultat der Überlegung ist auch sehr einleuchtend, denn beim Schließen der Kette ist es gerade der Umstand, daß die Elektronen nicht im Gleichgewicht sind, der einen arbeitsliefernden Strom fließen läßt.

Wir müssen jetzt fragen, an welcher der drei Grenzflächen I, II, III sich das Gleichgewicht nicht einstellt. Es scheint sehr unwahrscheinlich, daß es nur die Grenze III ist; denn diese ist für Elektronen in keiner Weise ausgezeichnet, auch müßten sich dann in manchen Fällen in den Lösungen merkliche Elektronenmengen befinden, die sich optisch bemerkbar machen würden. Wir kommen also zu dem Schluß, daß *die Elektrodenoberflächen für Elektronen praktisch undurchlässig* sind.

Was die Atome betrifft, so haben wir für sie die Gleichgewichtseinstellung an der Elektrodenoberfläche zwischen Metall und Lösung und die Gleichgewichtseinstellung zwischen Atomen, Ionen und Elektronen in Lösung. Da die Elektronen in der Lösung, wie eben besprochen, nicht im Gleichgewicht sind, muß offenbar einer der beiden angeführten Prozesse nicht genügend rasch gehen.

In einem System, in dem für alle verschiebbaren Bestandteile Gleichgewicht herrscht, gilt die Spannungsreihe; in ihm kann ohne Temperaturdifferenzen kein Strom entstehen.

Auch wenn die üblichen Vorstellungen über die Elektronenleitung in Metallen falsch wären, würde sich an diesen Betrachtungen nichts ändern. Der genauere Leitungsmechanismus hätte wohl nur Einfluß auf die speziellere Form der Größe $\mu_{Ei}^{(M)}$, von der wir nirgends Gebrauch machen.

56. Die Einstellungsgeschwindigkeit der Potentiale. Tauchen wir eine Metallelektrode in eine Lösung ihres Salzes, so wird sich wegen der geringen Ionenmenge⁴⁰⁴), die zur Aufladung nötig ist, das Potential praktisch sofort einstellen.

Wenn wir dagegen eine Elektrode in eine fremde Lösung tauchen, so muß sich erst die gemischte Elektrode (Nr. 50) bilden (wenn auch nur an der Oberfläche), die Gleichgewicht ermöglicht. Hierüber

liegen keine systematischen Untersuchungen vor. Anhaltspunkte geben die Untersuchungen von F. Fischer über Potentialübertragung⁴⁵⁴) sowie Arbeiten von G. v. Hevesy⁴⁵⁰), der fand, daß z. B. in einer 10^{-4} normalen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Lösung in 1 Minute etwa eine molekulare Schicht einer Bleielektrode ausgetauscht wird. Jedenfalls können wir aber sagen, daß, wenn man an einer Elektrode einen Teil der Lösung durch eine andere von gleichen Eigenschaften (Isotope) ersetzt⁴⁵⁵), sich das Potential nicht ändern wird, da die in der Zeiteinheit in Lösung gehende und abgeschiedene Ionenanzahl sich nicht ändert.

57. **Elektrolyse.** Schließen wir eine Kette, bestehend aus einer Salzlösung und Elektroden aus dem Material der Kationen und Anionen, durch einen Stromkreis, in den eine elektromotorische Kraft entgegengesetzt gleich der der Kette eingeschaltet ist, so herrscht Gleichgewicht. Erhöhen wir die EMK. nur um wenig, so geht die chemische Umsetzung in der dem freiwilligen Verlauf entgegengesetzten Richtung. Die hierzu erforderliche „Zersetzungsspannung“ ist also gleich dem Potential der Kette.⁴⁵¹)

So haben alle Sauerstoffsäuren die gleiche Zersetzungsspannung⁴⁵²) 1,68 Volt (infolge der Überspannung höher als die Knallgaskette).

Wir betrachten eine elektrolytische Zelle, d. h. eine Salzlösung, in die wir zwei unangreifbare mit einer äußeren EMK. verbundene Elektroden eintauchen, und untersuchen die Zunahme des Stromes bei Zunahme der angelegten EMK. von 0 an. Dann geht im ersten Moment ein Strom durch die Zelle, während sich die Elektrolysenprodukte an den Elektroden abscheiden. Es bilden sich also *gemischte Elektroden* (Nr. 50). Ist die äußere EMK. kleiner als die Zersetzungsspannung, so hört der Strom auf, sobald die Elektroden jenen Zustand erreicht haben, in dem die EMK. der Kette gleich der angelegten EMK. ist. Da aber aus äußeren Gründen (Wegdiffusion der Elektrolysenprodukte) dieser Zustand meist nicht erhalten bleibt, so fließt dauernd ein schwacher Strom, der die Verluste ergänzt (*Reststrom*). So bleibt es bis zur Zersetzungsspannung. Da bei dieser die gemischte Elektrode mit einer massiven Schicht des abzuscheidenden Metalls bedeckt ist (bzw. das Gas den Partialdruck des äußeren Gases erreicht hat), so erfolgt von da ab eine glatte Elektrolyse.

450) G. v. Hevesy, Wien. Ber. 124, math.-nat. Kl. Abt. IIa (1915), p. 131.

451) M. Le Blanc, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 333. Ausführliche Besprechung der Erscheinungen bei F. Foerster, Elektrochemie.

452) M. Le Blanc, Z. f. ph. Ch. 8 (1891), p. 299

Oberhalb der Zersetzungsspannung müßte nunmehr der Strom linear mit der Spannung steigen (wenn der Widerstand konstant ist), da zur konstanten Zersetzungsspannung nur der *Ohmsche* Spannungsabfall hinzukommt. Das ist aber nicht der Fall, die Stromspannungskurven sind nach oben konvex; wenn man die Zelle schnell wechselnd mit der äußeren EMK. und einem Spannungsmesser verbindet, zeigt sie höhere Potentiale als im Gleichgewicht, sie ist „polarisiert“ (Nr. 58).

Elektrolysieren wir statt einer einfachen Salzlösung eine *gemischte*, so wird bei einigermaßen verschiedenem Normalpotential das unedle Metall in sehr geringer Menge in der gemischten Elektrode vorhanden sein, also das edlere sich fast rein abscheiden. Nur wenn die Ionen des edleren in sehr geringer Konzentration vorhanden sind (was sich durch Anwendung von Komplexsalzen erreichen läßt), kann man das unedlere in beträchtlicher Menge zur Abscheidung zwingen. Ein anderes Mittel besteht in der Erhöhung der Stromdichte und damit der Polarisation (des unedlen Ions). Da in wässrigen Lösungen stets H^+ vorhanden ist, könnte man eigentlich (bei gleicher Ionenkonzentration) nur Metalle abscheiden, die edler als H_2 sind. Doch gestattet die Überspannung (Nr. 51) weiter zu kommen.

Die Struktur des abgeschiedenen Metalls hängt von den äußeren Umständen ab, kleine Stromdichte gibt dichtes Gefüge.

58. Polarisation.⁴⁵³ a) *Konzentrationspolarisation*. Wir betrachten eine Metallkathode 1 (z. B. Hg) in einer Lösung ihres Salzes (z. B. Hg_2SO_4), die noch ein weiteres Ion 2 eines unedleren Metalls (z. B. Mg^{++}) enthalten möge. Dann wird (Nr. 18, 46) ein Teil des Stromes durch Zuführung von Kationen 1 und 2, ein Teil durch Abtransport von Anionen übertragen. An der Elektrodenoberfläche wird der ganze Strom von den Ionen 1 vermittelt, nachdem sich die sehr geringe zum Gleichgewicht nötige Ionenmenge 2 im ersten Moment an der Elektrode abgeschieden hat (Nr. 50). Infolgedessen findet in der Nähe der Kathode eine *Anreicherung von 2*, eine *Verarmung an Anion und Kation 1* statt; diese Prozesse dauern so lange, bis die osmotischen Kräfte den elektrischen das Gleichgewicht halten (Nr. 46, 48). Die Anhäufung des Kations 2 und die Verarmung am Anion bewirkt einen Überschub an positiver Ladung in der Lösung und damit eine Verstärkung der Doppelschicht, also eine Vergrößerung von $-E$. Für das Kation 2 und das Anion gilt dann

$$(185) \quad -\frac{RT}{Fv_-} \ln \frac{C_{i-}}{C_{a-}} = E = +\frac{RT}{Fv_2} \lg \frac{C_{i2}}{C_{a2}},$$

⁴⁵³) Siehe den zusammenfassenden Vortrag von F. Krüger, Z. f. El. 16 (1910), p. 522.

wobei sich der Index i auf das Innere der Lösung, der Index a auf die Elektrodenoberfläche bezieht. Integriert man die Bewegungsgleichung (140)—(143) für das Ion 1 unter Vernachlässigung des Potentialgefälles neben dem Diffusionsgefälle für den Fall gleicher Wertigkeit ν aller Ionen $\nu = \nu_1 = \nu_2 = \nu_-$, so findet man in erster Näherung für die Stromdichte folgende Formel, wenn D die Diffusionskonstante, δ die Dicke der Diffusionsschicht ist:

$$(186) \quad i = \frac{D}{\nu F} \frac{C_{i1} - C_{a1}}{\delta}.$$

δ kann fest, etwa durch eine Kapillare, vorgegeben sein oder durch äußere Umstände, z. B. Bewegen der Lösung, definiert werden. Eine Berücksichtigung der in der Nähe der Elektrode bestehenden Raumladungen gibt (praktisch meist bedeutungslose) Korrekturglieder.^{406a)} Die Formel wurde zuerst von *Salomon*⁴⁵⁴⁾ auf Grund der Überlegungen *Jahns*⁴⁵⁵⁾ mitgeteilt, später von *Cottrell*⁴⁵⁶⁾ aus anderen Überlegungen abgeleitet und mehrfach geprüft.⁴⁵⁷⁾ Der Strom setzt erst ein, wenn $E > E_0 = \frac{RT}{F\nu} \lg \frac{C_{i1}}{C_{a1}}$, also größer als die Zersetzungsspannung ist, hängt nach einer e -Potenz von der Polarisationsspannung ab und nähert sich für $E = \infty$ einem Grenzwert. *Jahn* hatte schon früher eine solche Formel für i gegeben.⁴⁵⁸⁾

Unterbrechen wir den Polarisationsstrom und schließen die Kette kurz, so wirkt sie als Konzentrationselement in bezug auf das Anion und das Ion 2 (nicht in bezug auf das Ion 1, da dessen Konzentration an der Elektrode C_{a1} konstant die Sättigungskonzentration C_{o1} ist).

Die Differenz $E - E_0$ leistet also in bezug auf Anion und Ion 2 osmotische Arbeit, während sie in bezug auf Ion 1 *Ohmscher* Spannungsabfall ist (dieser ist infolge der geringen Konzentration des Ions 1, das allein den Strom überträgt, sehr groß, vgl. Nr. 18).

b) *Chemische Polarisation*. Doch reicht diese Erklärung oft nicht aus, wie die von *Le Blanc*⁴⁵⁹⁾ durch den Oszillographen auch bei genügend großer Ionenkonzentration oft nachgewiesene Polarisation, die gleichzeitig an Anode und Kathode auftritt, zeigt. In einer Reihe von

454) *E. Salomon*, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 365; 24 (1897), p. 55.

455) *H. Jahn*, Grundriß d. Elektrochemie 1905, p. 417.

456) *F. G. Cottrell*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 385.

457) *E. Brunner*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 56; *F. Weigert*, Z. f. ph. Ch. 60 (1907), p. 513; *U. Grassi*, Z. f. ph. Ch. 44 (1903), p. 460; *W. Nernst* u. *E. Merriam*, Z. f. ph. Ch. 53 (1905), p. 235; *A. Eucken*, Z. f. ph. Ch. 59 (1907), p. 72.

458) *H. Jahn* u. *O. Schönrock*, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 45.

459) *M. Le Blanc*, Abh. d. Deutsch. Bunsen-Ges. Nr. 3, Halle 1910.

Fällen, wie bei der Elektrolyse komplexer Salze, kann man ohne weiteres zur Erklärung eine zu langsame Nachbildung des abgeschiedenen Ions anführen (z. B. bei dem Vorgang $\text{Cu}(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{Cu}^+ + 2 \text{CN}^-$).⁴⁶⁰⁾

Aber auch bei scheinbar einfachen Ionen ist zu bedenken, daß sie wahrscheinlich mit dem Lösungsmittel *Komplexe* bilden, so daß man die Umsetzung $\text{M}^+ + x \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{M}x\text{H}_2\text{O})^+$ als langsam verlaufend ansehen kann.⁴⁶¹⁾ Auch das gibt wieder Anhäufungen der Komplexionen und daher indirekt Konzentrationspolarisation.

Es ist auch die Ansicht ausgesprochen worden⁴⁶²⁾, daß die anodische Auflösung eines Metalles nicht durch direkten Übertritt der Metallionen in die Lösung vor sich geht, sondern durch primäre Abscheidung des Anions, das sich dann rein chemisch mit dem Elektrodenmetall verbindet. Doch scheint die kinetische Auffassung für einen direkten Austritt der Metallionen zu sprechen.

c) *Langsame Vorgänge in Gaselektroden* (Nr. 51). Die bisherigen Polarisationsursachen lagen in der Lösung, sie können aber auch in der Elektrode liegen. Das ist besonders bei Gasen der Fall, wo die schon Nr. 51 erwähnte *Überspannung* eintritt. Die Gasionen treten aus der Lösung in das Metall der Elektrode ein und verwandeln sich in Atome, die Vereinigung dieser Atome zu Molekülen und ihr Austritt aus der Elektrode in das Gas geht aber langsam vor sich (siehe dagegen Anm. 422a); als Grund sind physikalische Vorgänge (Diffusion) oder eher chemische (Legierungs- bzw. Verbindungsbildung) anzusehen.

Die Legierung ist im Gleichgewicht mit nur geringen Konzentrationen gelöster freier Moleküle und bildet diese daher langsam nach. Bei größerer Stromdichte werden so viel Gasatome in das Metall geschafft, daß mehr Legierung gebildet wird als zerfällt, daher steigt deren Menge bis zu einem stationären Zustand, in dem mehr vorhanden ist, als mit Gas von Atmosphärendruck im Gleichgewicht wäre. Infolgedessen ist auch das Potential entsprechend höher. Die Aufnahmefähigkeit einer Elektrode hängt von ihrer Oberflächenbeschaffenheit ab, die selbst durch den Vorgang wieder verändert wird. Das Volumen im Metall, das für die Gasaufnahme frei ist (Adsorp-

460) *M. Le Blanc* u. *K. Schick*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 213; Z. f. El. 9 (1903), p. 636.

461) *G. Mie*, Ann. d. Phys. 33 (1910), p. 381.

462) *O. Sackur*, Z. f. El. 10 (1904), p. 841; *E. Schoch* u. *C. P. Randolph*, J. ph. Ch. 14 (1910), p. 719; *F. Haber* u. *J. Zawadzki*, Z. f. ph. Ch. 78 (1911), p. 228. Hier wird an der Grenzfläche: festes AgSO_4 | Ag starke anodische Polarisation nachgewiesen.

tionsvolumen^{462a)}) hängt von der schon vorhandenen Legierungsmenge ab. Infolge der Langsamkeit des Zerfalls klingt die Polarisierung nach dem Ausschalten des polarisierenden Stromes nur allmählich ab, auch entwickelt die Elektrode noch nachträglich Gas. Über die gebildeten Verbindungen liegen besonders bei Sauerstoff zahlreiche Untersuchungen vor.⁴⁶³⁾

Ähnliche Erscheinungen treten auf, wenn die Gasbeladung indirekt durch einen langsamen chemischen Prozeß geliefert wird (z. B. bei Reduktionen⁴⁶⁴⁾). *Haber* hat für diese Fälle die Gleichung $E = \alpha \frac{RT}{F\nu} \lg \frac{i}{C} + \text{konst.}$ gegeben, wo der Erfahrungskoeffizient $\alpha < 1$, i der Strom, C die Konzentration des maßgebenden Stoffes ist.

d) *Passivität*. Bei den Metallen der Eisengruppe Fe, Ni, Co und der Platingruppe Pt, Jr sowie Cr und Pd, schwächer bei V, Nb, Mo, W, Ru tritt die schon von *J. Keir*, dann von *Wetzlar*, *Fechner* und *Schönbein*⁴⁶⁵⁾ gefundene und neuerdings oft untersuchte⁴⁶⁶⁾ Erscheinung ein, daß unter bestimmten Bedingungen, wie z. B. Behandlung mit Salpetersäure, das Metall edler erscheint als gewöhnlich. Dies äußert sich darin, daß das Metall von Säuren nicht angegriffen wird und als Anode nicht in Lösung geht, sondern O₂ entwickelt. Die gleichen Metalle zeigen aber auch Verzögerungen (hohe Polarisierungen) bei kathodischer Abscheidung. Vor allem scheint Sauerstoffbeladung passivierende Wirkung zu haben, also die anodische Auflösung zu hemmen. Bei Verminderung der Sauerstoffbeladung geht dieser passive Zustand wieder verloren, am schnellsten „aktivierend“ wirkt Wasserstoffbeladung, ja diese erschwert so-

462a) *D. Reichstein*, Die Eigenschaften d. Adsorptionsvolumens, Zürich 1916.

463) *L. Wöhler*, Z. f. anorg. Ch. 40 (1904), p. 423; Z. f. El. 15 (1909), p. 769; *L. Wöhler* u. *W. Frey*, Z. f. El. 15 (1909), p. 129; *G. Grube*, Z. f. El. 16 (1910), p. 621.

464) *F. Haber*, Z. f. ph. Ch. 32 (1900), p. 193; *R. Ruß*, Z. f. ph. Ch. 44 (1903), p. 641; *F. Haber* u. *R. Ruß*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 257.

465) *J. Keir*, Phil. Trans. 80 (1790), p. 359; *G. Wetzlar*, Schweiggers Journ. f. Chem. Phys. 49 (1827), p. 470; 55 (1829), p. 206; *G. Fechner*, ebenda 53 (1828), p. 141; *F. Schönbein*, Phil. Mag. 9 (1836), p. 53, 259; 10 (1837), p. 172; Pogg. Ann. 37 (1836), p. 390, 590; 38 (1836), p. 444, 492; *M. Faraday*, Phil. Mag. 9 (1836), p. 57, 122; 10 (1837), p. 175.

466) Zusammenfassend: *C. Fredenhagen*, Z. f. ph. Ch. 63 (1908), p. 1; *F. Foerster*, Abhandl. d. Deutsch. Bunsen-Ges. Nr. 2, Halle 1909; Z. f. El. 16 (1910), p. 980; 17 (1911), p. 877; Elektrochemie, *D. Reichstein*, Z. f. El. Bd. 15 bis 21; *E. Grave*, Jahrb. f. Rad. u. El. 8 (1911), p. 91; Diskussion: Trans. Faraday Soc. 9 (1914), p. 203; *C. W. Bennett* u. *W. S. Burnham*, Z. f. El. 22 (1916), p. 377.

gar die kathodische Abscheidung und macht das Potential unedler. Ebenso wirkt eine Beimischung von Zink zum abgeschiedenen Metall⁴⁶⁷).

*Faraday*⁴⁶⁵) führte diese Erscheinung auf eine schützende *Oxydhaut* zurück, doch zeigte die optische Untersuchung⁴⁶⁸) keine Unterschiede nach der Passivierung, auch ist z. B. bei Ni kein unlösliches Oxyd mit passenden Eigenschaften bekannt. *Le Blanc*⁴⁶⁹) erklärt die Passivität durch die unter b) besprochene Bildung von *Ionenhydraten*, die hier besonders langsam erfolgen soll. Eine verbreitete Ansicht nimmt als Grund die Bildung von *Sauerstoffverbindungen* (*Legierungen*) in der Elektrode an⁴⁷⁰), die als „negative Katalysatoren“ für den an sich trägen Übergang in Ionen wirken sollen, ohne daß diese Wirkung sich näher erklären ließe. Für diese Deutung spricht eine Reihe experimenteller Tatsachen.

Vielleicht könnte man annehmen, daß diese Oxyde mit dem freien Elektrodenmetall feste Lösungen bilden und so das chemische Potential des Metalls herabsetzen, in passivem Zustand wäre nur sehr wenig freies Metall vorhanden.⁴⁷¹) Andere Forscher erklären den passiven Zustand als normalen, dem gegenüber Wasserstoff zur Aktivierung nötig ist.⁴⁷²)

Allerdings gibt es auch Fälle, wo tatsächlich Oxydhäute auftreten (mechanische Passivität)⁴⁷³), ja, manche Metalle, wie Alumi-

467) *Th. Richards* u. *G. E. Behr*, Z. f. ph. Ch. 58 (1907), p. 301; *R. Schildbach*, Z. f. El. 16 (1910), p. 967; *M. Schade*, Diss. Dresden 1912; *H. W. Toepffer*, Z. f. El. 6 (1899), p. 342; *F. W. Küster*, Z. f. El. 7 (1900), p. 257; 7 (1901), p. 688; *E. P. Schock* u. *A. Hirsch*, J. Am. Chem. Soc. 29 (1907), p. 314; *W. Treadwell*, Diss. Zürich 1909; *W. v. Escher*, Diss. Dresden 1911.

468) *W. Hittorf*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 385; *W. J. Müller* u. *J. Koenigsberger*, Z. f. El. 13 (1907), p. 659; 15 (1909), p. 742.

469) *M. Le Blanc*, Lehrbuch p. 306.

470) *W. Muthmann* u. *F. Fraunberger*, Münch. Ber. 34 (1904), p. 201; *Fredenhagen*, l. c. Anm. 466; *E. P. Schock* u. *C. P. Randolph*, Anm. 462; *F. Foerster*, l. c.; *F. Flade*, Z. f. ph. Ch. 76 (1911), p. 513; *Fredenhagen*, l. c. und schon Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 1 scheint die Wirkung der Gasbeladung der einer Gas-haut gleichzusetzen.

471) *D. Reichinstein*, Z. f. El. 16 (1910), p. 916; 19 (1913), p. 520. Doch nimmt *Reichinstein* noch einen langsam verlaufenden chemischen Prozeß an.

472) *E. Grave*, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 513, *W. Rathert*, Z. f. ph. Ch. 86 (1914), p. 567; *F. Foerster*, l. c.

473) *F. Haber* u. *F. Goldschmidt*, Z. f. El. 12 (1906), p. 49; *K. Elbs* u. *R. Nübling*, Z. f. El. 9 (1903), p. 776; *W. J. Müller*, Z. f. El. 15 (1909), p. 696; *H. Goldschmidt* u. *M. Eckart*, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 385; *E. Müller*, Z. f. El. 13 (1907), p. 133; *C. Sprent*, Diss. Dresden 1910; *R. Goebel*, Diss. Dresden 1912.

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.⁴⁸¹⁾ 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.

Ein großes Kapitel, in welchem gerade die allerletzte Zeit verheißungsvolle Erfolge erzielt hat, das wir aber in unserer Darstellung ganz unberücksichtigt ließen, ist die Frage nach der Natur der zwischen den Atomen sowie zwischen den Molekülen herrschenden Kräfte. Hier läßt sich hoffen, daß es in absehbarer Zeit gelingen wird, Größen wie Wärmetönung, spezifische Wärme, Dichte, die wir als experimentell gegeben ansehen mußten, von vornherein zu berechnen.

(Abgeschlossen Ende 1920.)