

## 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\_0525

**LOG Titel:** 46. Die Bewegungsgleichungen der Ionen. Diffusionspotentiale

**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](mailto: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.<sup>390</sup>); man könnte dies auf die hohe Dielektrizitätskonstante von Pt zurückführen. Doch haben *Willstätter*<sup>390a</sup>) 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.<sup>391</sup>)

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.<sup>392</sup>)

## 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*<sup>393)</sup> aufgestellt und ihre Integration zur Berechnung der Potentiale zwischen zwei Lösungen benützt, dann wurde diese Rechnung von *Planck*<sup>394)</sup> 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  $\nu CF$  die Ladung der Volumeneinheit ist). Es wandern daher in der Zeiteinheit durch  $1 \text{ cm}^2$  in der  $x$ -Richtung<sup>395)</sup>

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

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  $\varphi$ . 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  $\varepsilon$  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  $\nu$  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.<sup>396)</sup>

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.<sup>397)</sup>

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.<sup>398)</sup>

#### 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*<sup>399)</sup> 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*<sup>400)</sup> untersuchten.

Spätere Untersuchungen von *Helmholtz*<sup>401)</sup>, *F. Braun* und *Gibbs*

397) *Nernst* bei *Planck*<sup>394)</sup>; *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. Oesper* 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;