

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_0528

LOG Titel: 49. Anwendungen

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 these 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

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) *Konzentrations-elemente.* 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.