

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>

LOG Id: LOG_0529

LOG Titel: 50. Gemischte Elektroden

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

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

Ionen ihre Entropie nicht verändert.⁴¹³) Es gilt also nur die Entropie beliebiger Lösungen zu berechnen. Der erste Ansatz von Planck⁴¹⁴) hat noch keine Prüfung erlaubt, da die spezifischen Wärmen von Lösungen bei tiefen Temperaturen unbekannt sind. Herzfeld⁴⁾ 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.