

## 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\_0530

**LOG Titel:** 51. Gaselektroden

**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)

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.<sup>419)</sup>

Bei all diesen Überlegungen ist vorausgesetzt, daß genügende Diffusion die Gültigkeit der Lösungsgesetze ermöglicht, vgl. Nr. 40.<sup>364)</sup>

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.<sup>420)</sup> 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.<sup>421)</sup> 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.<sup>422)</sup> 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.

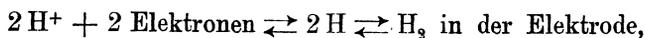
421) Wie weit man vom Gleichgewicht entfernt ist, erkennt man an der Betrachtung der kleinen Wasserstoffdichte, die mit Wasserdampf im Gleichgewicht ist.

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.

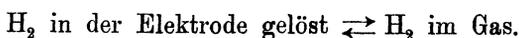
Metalle eine Legierung bilden (Nr. 45).<sup>422a)</sup> Wir haben dann die gleichen Verhältnisse wie bei den gemischten Elektroden, nur daß noch das Gleichgewicht in der Wasserstoff-Platin-Elektrode

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

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<sup>462a)</sup>) läßt sich aus der Dicke der Elektrode schätzen, von der ab die Überspannung konstant ist.<sup>424)</sup> Nur an platinisiertem Platin ist die Überspannung null. Nach dem Aufhören der elektrolytischen Gasentwicklung geht die Überspannung

422a) Dagegen spricht der von *Willstätter*<sup>390a)</sup> 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.<sup>424</sup>)

Für Messungen der Überspannung siehe die unten zitierten Arbeiten.<sup>425) 426)</sup>

H. G. Möller<sup>426)</sup> 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. Foerster<sup>427)</sup> 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 geprüft<sup>428)</sup>, 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  $\text{Fe}^{++}$  und  $\text{Fe}^{+++}$ , Kupfer  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cu}^{++}$ , Quecksilber  $\text{Hg}_2^{++}$  und  $\text{Hg}^{++}$ ). Wir können z. B. eine Kupferelektrode als gemischte Elektrode aus  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cu}^{++}$  auffassen, in der Gleichgewicht zwischen den einwertigen Ionen  $\text{Cu}^+$  und ihren Dissoziationsprodukten, nämlich den zweiwertigen Ionen und den Elektronen, besteht:

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

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

$$(168) \quad E_1 = -\frac{RT}{\nu_1 F} \lg \frac{C_{01}}{C_1}, \quad E_2 = -\frac{RT}{\nu_2 F} \ln \frac{C_{02}}{C_2},$$

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

$$(169) \quad \frac{RT}{\nu_1 F} \ln \frac{C_{01}}{C_1} = \frac{RT}{\nu_2 F} \ln \frac{C_{02}}{C_2}.$$

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  $\text{Cu}$  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  $\text{Cu}^+$  und  $C_{02}(x)$  von  $\text{Cu}^{++}$  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 unbekannte Funktion ist, so sind die Gleichgewichtspotentiale nach (168)

$$(170) \quad E_{\text{Pt}} = -\frac{RT}{\nu_1 F} \lg \frac{K_1 f}{C_1} = -\frac{RT}{\nu_2 F} \lg \frac{K_2 f}{C_2},$$

Elimination von  $f$  ergibt

$$(171) \quad E_{\text{Pt}} = -\frac{RT}{F} \frac{1}{\nu_2 - \nu_1} \lg \frac{K_2 C_1}{K_1 C_2}.$$

Die Formel wurde gut bestätigt.<sup>429)</sup> 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.