

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_0531

LOG Titel: 52. Oxydations- und Reduktionspotentiale

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

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:

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

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 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)

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

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.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.

*Luther*⁴³¹) 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 *Wilson*⁴³¹) sowie von *Immerwahr*⁴³²) 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. Fischer*⁴³⁴) 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.

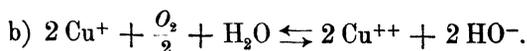
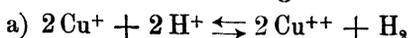
431) *R. Luther*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 488; 36 (1901), p. 385.

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.

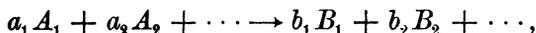
$2 \text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ unter elektrischer Arbeitsleistung verschwinden können.

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

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