Die elektromotorische Wirksamkeit der Jonen.

Von

Walther Nernst.

(Mit 3 Holzschnitten.)

Übersicht: 1. Die Fundamentalhypothesen. 2. Über ein allgemeines Prinzip für die in Elektrolyten wirksamen Kräfte. 3. Potentialdifferenz zwischen zwei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten. 4. Flüssigkeitsketten. 5. Über die an der Grenzfläche umkehrbarer Elektroden auftretenden elektromotorischen Kräfte. 6. Über den Vorgang der Auflösung fester Körper. 7. Theorie der Konzentrationsketten. 8. Messungen. 9. Vergleich mit der v. Helmholtzschen Theorie der Konzentrationsketten. 10. Potentialdifferenz an der Grenzfläche zweier Elektrolyte. 11. Elektrolytische Thermoketten; Theorie und Messungen. 12. Über galvanische Elemente.
[Kapitel 3, 5, 6, 7 im Auszuge bereits mitgeteilt: Berl. Sitzungsber. S. 83—95. 1889.]

1. Die Fundamentalhypothesen.

Richtung und Grösse elektromotorischer Kräfte aus anderweitigen, der Messung zugänglichen Erscheinungen zu berechnen, war bisher nur in vereinzelten Fällen möglich; es gelang dies zum ersten Male Herrn v. Helmholtz im Jahre 1847 für die elektromotorische Kraft der Induktionsströme, welche sich, eins der glänzendsten Ergebnisse des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft, aus der elektrodynamischen Wechselwirkung zwischen Leitern und Magneten ableiten liess.

Bedeutend später, im Jahre 1879, glückte wiederum Herrn v. Helmholtz der Nachweis, dass die elektromotorische Kraft der Ströme, welche man beobachtet, wenn zwei aus demselben Metall gebildete Elektroden in zwei miteinander kommunizierende Lösungen verschiedener Konzentration eines aus diesem Metall gebildeten Salzes eintauchen, sich aus den Dampfspannungen und den Hittorfschen Überführungszahlen dieser Lösungen berechnen lässt. Später dehnte Herr v. Helmholtz seine Rechnungen auch auf diejenigen Ströme aus, welche bei der paarweisen Gegeneinanderschaltung umkehrbarer galvanischer Elemente, wie z. B. des *Zn*-*Hg*-Calomel-Elementes, entstehen, wenn dieselben mit verschieden konzentrierter Lösung gefüllt sind. Bei diesen Konzentrationsströmen vereinfachen sich die Rechnungen sogar noch insofern, als dabei die Überführungszahlen herausfallen.

Auch die Theorie dieser elektromotorischen Kräfte ist aus den Prinzipien der mechanischen Wärmetheorie hergeleitet, und zwar hier mit

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

teilweiser Hinzuziehung des zweiten Hauptsatzes. Wie es in dem Wesen dieser so ungemein erfolgreichen Behandlungsweise physikalischer Probleme liegt, ist bei den erwähnten Entwickelungen die Mechanik des untersuchten Vorganges beinahe gar nicht in Betracht gekommen, und so sicher z. B. der innige Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette und den Dampfspannungen der Lösungen um Kathode und Anode erwiesen ist, so hat man bisher doch kaum versucht, über die Art und Weise, wie der Strom in einer solchen Kette zustandekommt, wo der Sitz der wirkenden elektromotorischen Kräfte zu suchen ist, sich Rechenschaft zu geben. Man hat bisher überhaupt die Frage nach der Mechanik der Stromerzeugung entweder nur in den allgemeinsten Umrissen oder unter Annahme gänzlich unbewiesener Voraussetzungen behandeln können.

Ich habe mich kürzlich bemüht, nachzuweisen,[1]) dass man bei weiterer Verfolgung der Konsequenzen, welche sich aus der van't Hoffschen Theorie der Lösungen ergeben, zu einer einfachen Anschauung gelangt, wie eine Gattung elektromotorischer Kräfte in Wirksamkeit tritt. Gelegentlich von Betrachtungen nämlich, welche ich anstellte, um einen Einblick in die Mechanik der Hydrodiffusion zu gewinnen, zeigte es sich, dass in einer elektrolytisch leitenden Lösung, in welcher wir nach dem Vorgange von Clausius im freien Bewegungszustande befindliche Jonen annehmen, stets eine elektrostatische Ladung und unter geeigneten Verhältnissen ein durch diese getriebener galvanischer Strom auftreten muss, wenn auf die Jonen irgend welche Kräfte einwirken, unter deren Einfluss allein sie nach Richtung oder Grösse verschiedene Geschwindigkeit erlangen würden; da ein solcher Bewegungszustand zur Anhäufung freier Elektrizität im Innern führen würde, müssen zu den obigen elektrische Zusatzkräfte hinzutreten, damit die Jonen sich den elektrostatischen Gesetzen gemäss in der Flüssigkeit gegeneinander verschieben; diese Zusatzkräfte eben sind es, welche, erzeugt durch sich passend anordnende elektrostatische Ladungen, die Bildung einer Potentialdifferenz in der Lösung verursachen.

Auf diesem Grundprinzip fussend ist es ein Leichtes, worauf ich bereits hingewiesen habe, z. B. die Grösse des Hallschen Phänomens in Elektrolyten oder die in einem rotierenden Elektrolyten auftretenden elektrostatischen Ladungen zu berechnen. Da es mir jedoch bisher nicht möglich war, diese Probleme experimentell anzugreifen, wozu ausserordentliche Hülfsmittel erforderlich wären, so verzichte ich hier auf ein weiteres Eingehen, und beschränke mich auf die Besprechung derjenigen elektro-

[1]) Nernst: diese Zeitschr. 2, 613. 1888.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

motorischen Kräfte, welche als Zusatzkräfte zu den primär durch den osmotischen Druck hervorgerufenen hinzutreten.

Von der Erörterung dieser ausgehend, werden wir zu einer Anschauung, welche eine einfache mathematische Formulierung zulässt, über die an der Grenzfläche umkehrbarer Elektroden wirkende Potentialdifferenz gelangen, woraus sich dann unmittelbar die Theorie der Konzentrations- und verwandter Ketten ergiebt. Auch die Behandlung der elektrolytischen Thermoketten und der galvanischen Elemente wird keine Schwierigkeiten bieten; doch sollen sämtliche Rechnungen nur so weit geführt werden, als sie einer direkten experimentellen Bestätigung zugänglich gemacht worden sind.

Es sei hier kurz an die Voraussetzungen erinnert, von denen ich bei der Erörterung der Diffusion ausging, und auf welchen auch die hier mitgeteilten Betrachtungen fussen.

Mit Herrn van't Hoff[1]) nehmen wir an, dass die gleichartigen Molekeln eines Körpers in Lösung unter demselben Partialdruck stehen, wie wenn wir uns das Lösungsmittel, dessen Natur nicht in Frage kommt, entfernt und den gelösten Körper im gleichen Molekularzustande als Gas denselben Raum erfüllend zurückbleibend denken. Eine unmittelbare Folge hiervon ist, dass für den sogenannten „osmotischen Druck" eines gelösten Stoffes auch die Gasgesetze (Mariotte-Boylesches, Gay-Lussacsches, Dissociationsgesetz) gültig sind.

Mit dieser Hypothese gleichbedeutend ist folgende: Wenn wir einen gelösten Körper in umkehrbarer Weise aus einem Zustand in einen andern bringen, so ist hierzu dieselbe Arbeit erforderlich, wie wenn wir die gleiche Verwandlung mit dem Körper im Gaszustande vornehmen, indem wir uns alles in der gleichen Weise vor sich gehend, das indifferente Lösungsmittel jedoch entfernt denken, vorausgesetzt dass der Körper in den entsprechenden Phasen der beiden Verwandlungen gleiche „molekulare Konstitution" besitzt.

Wie nun aber die Gasgesetze, hauptsächlich wegen sekundärer Wechselwirkungen zwischen den Molekeln, nur annähernde Gültigkeit besitzen, so sind auch die Lösungen, mit denen man gewöhnlich operiert, von dem Zustande „idealer Lösungen" mehr oder weniger entfernt; ja die Abweichungen sind hier oft noch grösser, weil bei den Lösungen noch eine Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper hinzutritt. Doch wir werden für diese Abweichung von dem durch die erwähnten Gesetze bedingten einfacheren Zustande

[1]) Diese Zeitschr. 1, 481. 1887.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

reichlich dadurch entschädigt, dass den Lösungen gewissermassen eine viel mehr entwickelte physikalische Individualität zukommt wie den Gasen, und dass daher van't Hoffs Hypothese auf eine ungleich mannigfachere Fülle von Erscheinungen anwendbar ist als die Vorstellungen, welche man sich bisher über das Wesen der Gase gebildet hat. Übrigens sind einzelne Folgerungen jener Hypothese, wie die von ihrem Urheber abgeleitete Beziehung zwischen Schmelzwärme eines Lösungsmittels und seiner Gefrierpunktserniedrigung[1]), die Dissociationsformel von Herrn Ostwald[2]), und neuerdings auch der von Herrn Arrhenius[3]) aufgestellte Parallelismus zwischen molekularer Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung, sogar einer recht exakten experimentellen Begründung zugänglich geworden.

Im Interesse der Einfachheit und Anschaulichkeit sollen in dieser Arbeit alle Betrachtungen und Rechnungen für „ideale Lösungen" von binären Elektrolyten durchgeführt werden, bei denen also sämtliche Molekeln der letzteren im gleichen Zustande sich befinden. Ausgehend von den Clausiusschen Betrachtungen über die elektrolytische Leitung hat bekanntlich Herr Arrhenius[4]) kürzlich nachgewiesen, dass unter Annahme der van't Hoffschen Hypothese jener Zustand derjenige der vollständigen Dissociation der Molekeln in die entgegengesetzt elektrisch geladenen Jonen ist, ein Resultat, zu welchem auch die mechanische Wärmetheorie hinführt[5]). Da nun aber die Elektrolyte bei den Verdünnungen, bei welchen man noch bequem mit ihnen experimentieren kann, von dem Zustande des gänzlichen Zerfalls in ihre Jonen stets mehr oder minder entfernt sind, so werden die unter Zugrundelegung dieser Annahmen abgeleiteten Formeln auch aus diesem Grunde noch einer Korrektion bedürfen; auf den Versuch, dieselbe anzubringen, habe ich in den meisten Fällen geglaubt verzichten zu dürfen.

Ausser dem osmotischen Druck treten als wichtigstes Glied in die Betrachtungen die Beweglichkeiten der Jonen ein, welche bekanntlich von Herrn Fr. Kohlrausch[6]) in die Wissenschaft eingeführt worden sind, d. h. die Geschwindigkeiten, mit welchen die Jonen unter dem Einflusse einer bestimmten Kraft im Lösungsmittel sich bewegen. Während ich früher bei der Theorie der Diffusion der Kenntnis ihres Absolutwertes bedurfte, wird in die hier entwickelten Formeln überall das Verhältnis von Beweglichkeiten eintreten; es schien daher, um Willkür auszuschliessen,

[1]) J. F. Eykmann: diese Zeitschr. 3, 203. 1889. [2]) Ostwald: ib. 2, 270. 1888; van't Hoff und Reicher: ib. 2, 777. 1888. [3]) van't Hoff und Reicher: ib. 3, 198. 1889. [4]) Arrhenius: ib. 1, 631. 1887. [5]) Ostwald und Nernst: ib. 3, 120. 1889. [6]) Fr. Kohlrausch: Wied. Ann. 6, 160. 1879.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

am zweckmässigsten, die von Herrn Kohlrausch in der letzten Abhandlung[1]) angegebenen Werte zu benutzen und auf das Anbringen der für alle nahe gleichen Korrektionen wegen des Dissociationsfaktors zu verzichten. Dieselben betragen für 18°, der gleichen Temperatur, bei der ich sämtliche unten mitgeteilte Messungen ausgeführt habe,

		K	NH_4	Na	Li	Ag	H	
für das Kation	$u =$	52	50	32	24	42	272	
		Cl	Br	J	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	OH
für das Anion	$v =$	54	55	55	48	43	26	143.

Wenngleich den neuerdings von Herrn Ostwald[2]) gegebenen, für 25° gültigen Zahlen eine grössere Sicherheit beizumessen ist, so hätte andererseits die Umrechnung auf 18° Schwierigkeiten bereitet. Übrigens dürfte auch der Fehler in den soeben mitgeteilten Zahlen meistens weniger als eine Einheit der letzten Stelle betragen; so fanden denn auch neuerdings Loeb und ich[3]) für die bei Aufstellung obiger Zahlen noch unbekannte Überführungszahl von $AgClO_3$ 0·505, während sich aus obigen Werten $\frac{42}{42+42} = 0{\cdot}50$ berechnet.

2. Über ein allgemeines Prinzip für die in Elektrolyten wirksamen elektromotorischen Kräfte.

Für die Zusatzkräfte, die zu den vom osmotischen Druck herrührenden hinzutreten und elektrischer Natur sind, lässt sich folgendes Prinzip ableiten, welches den Überblick ungemein erleichtert und viel Rechnung erspart.

Die in zwei aus einer Lösung von Elektrolyten gebildeten, gleichgeformten Systemen wirksamen elektromotorischen Kräfte haben in korrespondierenden Punkten gleiche Grösse und Richtung, wenn die beiden Systeme sich nur darin unterscheiden, dass, wenn in dem einen der Partialdruck der positiven Jonen in irgend einem Punkte p_1', p_2'..., der negativen p_1'', p_2''..., dann die entsprechenden Grössen in dem anderen Systeme np_1', np_2'... und np_1'', np_2''... betragen.

Da im Innern der Lösungen keine freie Elektrizität (wenigstens nicht in einem Masse, dass sie mit der Gesamtmenge von an die Jonen gebun-

---

[1]) Fr. Kohlrausch: Wied. Ann. **26**, 214. 1885.
[2]) Ostwald, diese Zeitschr. **2**, 840. 1888.
[3]) Loeb und Nernst: ib. **2**, 956. 1888.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

dener + und — Elektrizität nur entfernt vergleichbar wäre) bestehen kann, so muss die Bedingung

$$p_1' + p_2' + \cdots = p_1'' + p_2'' + \cdots$$

erfüllt sein.

Das zweite System kann aus dem ersten als durch n-fache Superposition entstanden gedacht werden; es möge daher obiger Satz als das Superpositionsprinzip bezeichnet werden.

Der Beweis ist etwa folgendermassen zu führen. Das Potential der vom osmotischen Druck herrührenden Kräfte beträgt $p_0 ln p$;[1]) das Potential der elektrostatischen Zusatzkräfte betrage in den beiden Systemen P_1 und P_2; die physikalische Bedeutung dieser Funktionen ist also die, dass die Differenz der Werte, welche jede derselben in irgend zwei Punkten des betreffenden Systems, zu dem sie gehört, annimmt, die zwischen diesen Punkten wirkende elektromotorische Kraft angiebt. Um letztere zu messen, könnten wir uns etwa zu den beiden Punkten sehr dünne Elektroden isoliert hingeführt und mit einem Elektrometer verbunden denken; doch müssten natürlich diese Elektroden so beschaffen sein, dass ihre Berührungsstellen mit den beiden Punkten nicht Sitz neuer elektromotorischer Kräfte werden. Es ist also der Nachweis zu führen, dass P_1 und P_2 in entsprechenden Punkten der beiden Systeme einander gleich oder nur um eine Konstante verschieden sind.

Wenn wir im Innern der beiden Systeme beliebige, aber korrespondierende, in sich geschlossene Flächen uns herausgeschnitten denken, so muss für jedes System (in jedem Augenblick) die Anzahl der positiven und negativen Jonen, welche die Fläche passieren, gleich gross sein, weil andernfalls im Innern freie Elektrizität sich aufhäufen würde. Nun passieren nach meinen früheren Entwickelungen[2]) ein Element ds dieser Fläche während der Zeit dt im ersten System:

$$dt\,ds\left(\frac{p_1'}{K_1'}\frac{\partial(p_0 ln p_1' + P_1)}{\partial \nu} + \frac{p_2'}{K_2'}\frac{\partial(p_0 ln p_2' + P_1)}{\partial \nu} + \ldots\right) + \text{Jonen}$$

und

$$dt\,ds\left(\frac{p_1''}{K_1''}\frac{\partial(p_0 ln p_1'' - P_1)}{\partial \nu} + \frac{p_2''}{K_2''}\frac{\partial(p_0 ln p_2'' - P_1)}{\partial \nu} + \ldots\right) - \text{Jonen};$$

darin bedeuten K_1', K_2'.., K_1'', K_2''.. bezw. die den Jonen mit dem Partialdruck p_1', p_2'.., p_1'', p_2''.. zukommenden Reibungskoeffizienten, und ν

[1]) Nernst: l. c. 636. 1888.

[2]) l. c. 630. 1888

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

die Normale auf ds. Im zweiten System erhalten wir die entsprechenden Grössen, indem wir an Stelle von $p_1', p_2' .., p_1'', p_2'' .. np_1', np_2' .., np_1'', np_2'' ..$ und an Stelle von P_1 P_2 einsetzen; die Reibungskoeffizienten sind für nicht zu grosse Konzentrationen von letzterer unabhängig und daher für die beiden Systeme die gleichen. Führen wir die Differentiationen aus, summieren über die ganze Fläche und setzen die Anzahl der + und — Jonen einander gleich, so wird im ersten System:

$$(\alpha) \qquad \Sigma ds\left(\frac{p_0}{K_1'}\frac{\partial p_1'}{\partial \nu} + \frac{p_0}{K_2'}\frac{\partial p_2'}{\partial \nu} + .. + \left(\frac{p_1'}{K_1'} + \frac{p_2'}{K_2'} + ..\right)\frac{\partial P_1}{\partial \nu}\right)$$
$$= \Sigma ds\left(\frac{p_0}{K_1''}\frac{\partial p_1''}{\partial \nu} + \frac{p_0}{K_2''}\frac{\partial p_2''}{\partial \nu} + .. - \left(\frac{p_1''}{K_1''} + \frac{p_2''}{K_2''} + ..\right)\frac{\partial P_1}{\partial \nu}\right)$$

und im zweiten System, indem wir beachten, dass n völlig herausfällt:

$$(\beta) \qquad \Sigma ds\left(\frac{p_0}{K_1'}\frac{\partial p_1'}{\partial \nu} + \frac{p_0}{K_2'}\frac{\partial p_2'}{\partial \nu} + .. + \left(\frac{p_1'}{K_1'} + \frac{p_2'}{K_2'} + ..\right)\frac{\partial P_2}{\partial \nu}\right)$$
$$= \Sigma ds\left(\frac{p_0}{K_1''}\frac{\partial p_1''}{\partial \nu} + \frac{p_0}{K_2''}\frac{\partial p_2''}{\partial \nu} + .. - \left(\frac{p_1''}{K_2''} + \frac{p_2''}{K_2''} + ..\right)\frac{\partial P_2}{\partial \nu}\right).$$

Indem wir in Gleichung (α) und (β)

$$U' = \frac{p_1'}{K_1'} + \frac{p_2'}{K_2'} + \ldots; \quad U'' = \frac{p_1''}{K_1''} + \frac{p_2''}{K_2''} + \ldots$$

einführen, erhalten wir für die beiden Systeme

$$(\gamma) \qquad \int ds\left(p_0\frac{\partial U'}{\partial \nu} + U'\frac{\partial P_1}{\partial \nu}\right) = \int ds\left(p_0\frac{\partial U''}{\partial \nu} - U''\frac{\partial P_1}{\partial \nu}\right)$$

$$(\delta) \qquad \int ds\left(p_0\frac{\partial U'}{\partial \nu} + U'\frac{\partial P_2}{\partial \nu}\right) = \int ds\left(p_0\frac{\partial U''}{\partial \nu} - U''\frac{\partial P_2}{\partial \nu}\right)$$

P_1 und P_2 müssen demnach im Innern der beiden Systeme denselben Bedingungsgleichungen genügen.

Es ist nun noch die Bedingung einzuführen, dass die beiden Systeme gleichgeformt sind; eine Oberfläche ist bekanntlich dadurch charakterisiert, dass die Strömungskomponenten des bewegten Agens, in unserm Falle der Jonen, senkrecht zu ihr in ihrer nächsten Nähe verschwinden. Es können eben durch ein Element der Oberfläche ds weder + noch — Jonen austreten. Dies liefert dann sofort die Bedingung, dass in Gleichung (γ) und (δ) die mit ds multiplizierten Faktoren einzeln verschwinden. Es wird somit im ersten System an der Oberfläche:

$$(\varepsilon) \qquad p_0\frac{\partial U'}{\partial \nu} + U'\frac{\partial P_1}{\partial \nu} = 0; \quad p_0\frac{\partial U''}{\partial \nu} - U''\frac{\partial P_1}{\partial \nu} = 0.$$

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Für das zweite System gelten dieselben Bedingungen, indem nur P_2 an Stelle von P_1 tritt. ∂v ist überall nach Innen zu nehmen. n, das Verhältnis der Konzentrationen in den beiden Systemen, fällt auch hier heraus.

Um den Beweis zu vervollständigen, müsste der Nachweis erbracht werden, dass die Gleichungen (γ) und (ε) die Funktion P_1 eindeutig (oder bis auf eine additive Konstante) bestimmen; damit wäre denn auch die Identität von P_1 und P_2 festgestellt. Ich hoffe, hierfür den Nachweis alsbald liefern zu können, womit dann gleichzeitig auch die Aufgabe, die in beliebigen Flüssigkeitsketten wirksamen elektromotorischen Kräfte aus den Gasgesetzen und den Jonenbeweglichkeiten zu berechnen, auf die Integration der Gleichungen (γ) und (ε) zurückgeführt und so im Prinzip gelöst wäre. Hier jedoch wollen wir uns damit begnügen, durch den Umstand, dass n in den besagten Bedingungsgleichungen nicht vorkommt, die Unabhängigkeit der Funktion P_2 von n, welche unser Satz verlangte, wahrscheinlich gemacht zu haben. Wir können dies um so eher thun, als wir im Folgenden wiederholt Gelegenheit finden werden, uns an speziellen Fällen experimentell von der Richtigkeit obigen Satzes zu überzeugen.

3. Potentialdifferenz zwischen verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten.

Bekanntlich ist, um die Elektrizitätsmenge $+\varepsilon'$ von dem Potential P_1 auf dasjenige P_2 und gleichzeitig $-\varepsilon''$ von P_2 auf P_1 zu bringen, die Arbeit

$$(P_2 - P_1)(\varepsilon' + \varepsilon'')$$

erforderlich. Da nun in Elektrolyten die Elektrizität nur mit ponderabler Masse, den Jonen, gleichzeitig wandert, so werden wir die zwischen zwei in Berührung befindlichen aber verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten herrschende Potentialdifferenz finden, indem wir die Arbeit berechnen, deren es zum Transport der mit der Elektrizitätsmenge

$$\varepsilon' + \varepsilon'' = 1$$

verbundenen Masse von der einen in die andere Lösung bedarf.

Nun findet nach den von Herrn Hittorf und später besonders von Herrn Kohlrausch entwickelten Anschauungen in einem Elektrolyten, in welchem das Kation die Beweglichkeit u, das Anion diejenige v besitzt, die Leitung eines Stromes von der Itensität $\imath$ stets in der Weise statt,

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

dass in der Zeiteinheit die Elektrizitätsmenge $\iota \frac{u}{u+v}$ als $+$ Elektrizität in der Richtung des Stromes, diejenige $\iota \frac{v}{u+v}$ als $-$ Elektrizität in der entgegengesetzten wandert. Wir haben also

$$\varepsilon' = \frac{u}{u+v}; \quad \varepsilon'' = \frac{v}{u+v}$$

zu setzen und die Arbeiten zu berechnen, welche zum Transport der mit ε' verbundenen $+$ Jonen von der verdünnten zur konzentrierten, der mit ε'' verbundenen $-$ Jonen von der konzentrierten zur verdünnten Lösung erforderlich ist.

Es betrage p_1 der Druck des Anions und natürlich auch des Kations in der einen, p_2 in der andern Lösung. Dann gelangt beim Transport der Elektrizitätsmenge $+\varepsilon'$ von der einen in die andere Lösung die damit verbundene ponderable Masse aus dem Druck p_1 unter den Druck p_2, und gleichzeitig die mit $-\varepsilon''$ verbundene ponderable Masse aus dem Druck p_2 unter den Druck p_1; die hierzu nötigen Arbeiten betragen nun bez.

$$\frac{u}{u+v}\int_{p_1}^{p_2} V\,dp \text{ und } \frac{v}{u+v}\int_{p_2}^{p_1} V\,dp,$$

wo V das Volumen bedeutet, das die Menge von Kation (bez. Anion), an welche die Elektrizitätsmenge $+1$ (bez. -1) gebunden ist, unter dem Druck p einnimmt. Führen wir zur Ausführung der Integration das Mariotte-Boylesche Gesetz in der Form ein:

$$pV = p_0,$$

wo dann p_0 den Druck in einer Lösung bezeichnet, welche in der Volumeinheit die an das Kation (bez. Anion) gebundene Elektrizitätsmenge $+1$ (bez. -1) enthält, so liefert die Summe beider Arbeiten

$$(1) \qquad P_1 - P_2 = \frac{u-v}{u+v} p_0 \ln \frac{p_1}{p_2}$$

die zwischen den Lösungen herrschende Potentialdifferenz. Für $u > v$ und $p_1 > p_2$ ist $P_1 - P_2 > 0$; ein durch diese elektromotorische Kraft getriebener galvanischer Strom fliesst dann von der konzentrierten zur verdünnten Lösung.

Um $P_1 - P_2$ im elektromagnetischen Masssystem zu erhalten, haben wir p_0 in diesen Einheiten auszudrücken. Mit der Elektrizitätsmenge

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

$+1$ (*cgs*) wandert die Masse $1{\cdot}037 \times 10^{-4}\, g H_1$, die vom Strom 1 in der Sekunde ausgeschieden wird. Der Druck in einem Raume, welcher im ccm eine g-Molekel eines idealen Gases enthält, würde (wenn das Mariotte-Boylesche Gesetz soweit gültig wäre) 23080×981000 absolute Einheiten bei 0^0 betragen; es wird somit

$$p_0 = 23080 \times 981000 \times 1{\cdot}037 \times 10^{-4}\,(cgs).$$

Führen wir dies in Gleichung (1) ein und dividieren durch 10^8, um die absoluten Einheiten auf das konventionelle Mass der elektromotorischen Kraft zu reduzieren, so wird für 0^0

$$(2) \qquad E_1 - E_2 = 0{\cdot}02347 \frac{u-v}{u+v} ln \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt},$$

oder aber, indem wir berücksichtigen, dass p_0 der absoluten Temperatur T proportional ist,

$$(3) \qquad E_1 - E_2 = 0{\cdot}860\, T \frac{u-v}{u+v} ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt}.$$

Obige Gleichungen habe ich bereits durch wesentlich andere Betrachtungen erhalten [1]). Es haben daher dieselben schon durch die gute Übereinstimmung, mit der sich früher die Diffusionskonstanten im absoluten Mass berechnen liessen, eine experimentelle Bestätigung erhalten, indem ich derartige elektromotorische Kräfte als bei der Diffusion wirksam in die Rechnung einführte.

Die Konstante $0{\cdot}860 \times 10^{-4}$, auf welche wir des öfteren zurückkommen werden, möge als die „elektrolytische Gaskonstante" bezeichnet werden. In Betreff ihrer physikalischen Bedeutung sei daran erinnert, dass $0{\cdot}860\, T \times 10^{-4}$ den Druck in einem Raume nach absoluten Einheiten (*cgs*) angiebt, welcher die Temperatur T besitzt und im ccm die durch die Elektrizitätsmenge 1 ausgeschiedene H_1-Menge (oder eine ihr äquivalente eines anderen Elementes oder Radikals) enthält. $0{\cdot}860 \times 10^{-4}$ giebt demnach die Zunahme des Druckes in diesem Raume an, wenn dessen Temperatur um 1 Celsiusgrad steigt.

Indem man in Gleichung (2) p_2 klein gegen p_1 macht, kann man $E_2 - E_1$ beliebig steigern; gegen reines Wasser [2]) müssen demnach sämtliche Elek-

[1]) l. c. 635. 1888.

[2]) Dies gilt streng nur, wenn man eine etwaige, sicherlich äusserst geringfügige Dissociation des reinen Lösungsmittels ausschliesst.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

trolyte, bei denen $\frac{u-v}{u+v}$ nicht verschwindet, d. h. bei denen die beiden Jonen nicht genau gleich schnell wandern, eine unendlich grosse Potentialdifferenz aufweisen. Dies anfänglich überraschende Resultat leuchtet ohne Weiteres ein, wenn man sich erinnert, dass die ohne Berücksichtigung der nach allen bisherigen Vorstellungen diskreten Raumerfüllung geführte mathematische Analyse ja auch für die Kräfte, mit denen die Molekeln eines Gases in ein Vakuum getrieben werden, unendlich grosse Werte ergiebt. Die thatsächlich beobachtbaren elektromotorischen Kräfte sind übrigens nicht so sehr bedeutend; um jene nicht durch die Verunreinigungen selbst des reinsten Wassers zu sehr getrübt zu erhalten, wird man nicht viel unter $^1/_{1000}$ normalen Gehalt mit der verdünnteren Lösung heruntergehen können. Wählen wir als konzentriertere Lösung etwa eine Normallösung und als Elektrolyten eine Säure, bei der die Beweglichkeit des Kations gross gegen die des Anions ist, und somit $\frac{u-v}{u+v}$ dem Maximalwerte 1 sich nähert, so würde nach Gleichung (2) zwischen den beiden Lösungen sich eine Potentialdifferenz von höchstens 0·15 Volt ausbilden, und zwar würde die verdünntere Lösung sich positiv laden. Eine elektrostatische Ladung von dieser Grösse liesse sich nun allerdings nach einer passend modifizierten Kondensatormethode, wie sie zuerst von R. Kohlrausch angewendet worden ist, sehr wohl nachweisen; doch würden derartige, wohl ziemlich schwierig auszuführende Versuche kaum entscheidend sein, weil leicht infolge Mitwirkung der Luft oder der eigentümlichen Beschaffenheit der Oberflächenschichten zu den berechneten noch anderweitige Ladungen hinzutreten können. Es ist eben im allgemeinen nicht gestattet, aus den elektrostatischen Ladungen auf der Oberfläche leitender Körper auf die im Innern wirksamen elektromotorischen Kräfte zu schliessen.

Glücklicherweise kann man auf anderen Wegen zu einer sicheren Prüfung der Gleichung (3) gelangen.

4. Flüssigkeitsketten.

Die durch Gleichung (3) gegebenen elektromotorischen Kräfte gelangen offenbar in den Flüssigkeitsketten zur Geltung, mit denen sich besonders J. Worm Müller[1]) eingehend beschäftigt hat, und bei denen Kräfte, welche an der Grenzfläche der Elektroden ihren Sitz haben, gänzlich eliminiert sind. Ich zweifle nicht, dass sich für Anwendung verdünnter Lösungen die vollständige Theorie dieser Ketten mit Hilfe der hier be-

[1]) Worm Müller: Pogg. Ann. **140**, 114. 1870.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

nutzten Prinzipien wird geben lassen; doch soll hier nur eine besonders einfache Kombination beschrieben, ihre Theorie erläutert und durch eine Anzahl Messungen geprüft werden.

Es giebt nämlich Flüssigkeitsketten, bei denen die nach Gleichung (3) wirkenden Kräfte die einzigen Strom erzeugenden sind, nämlich die nach dem Schema

(I) $$p_1, u_1, v_1 \mid p_2, u_1, v_1 \mid p_2, u_2, v_2 \mid p_1, u_2, v_2 \mid p_1, u_1, v_1$$

kombinierten; durch p, u, v soll die ideale Lösung eines Elektrolyts charakterisiert werden, in welcher p der gemeinsame Partialdruck der Jonen, u und v die Beweglichkeiten des Kations und Anions bedeuten. Eine derartige Kette hat z. B. die Zusammensetzung

$$0{\cdot}1\,KCl \mid 0{\cdot}01\,KCl \mid 0{\cdot}01\,HCl \mid 0{\cdot}1\,HCl \mid 0{\cdot}1\,KCl,$$

wo die Zahlenwerte angeben, wie viel g-Äquivalente des daneben stehenden Elektrolyts im Liter enthalten sind. An die beiden gleichen Endlösungen schliessen sich irgend welche geeignete, gleichartige Elektroden an, durch welche keine neue elektromotorische Kraft in das System hineingebracht wird.

In obiger Kombination haben wir natürlich ebensoviel elektromotorische Kräfte als wirksam anzusetzen, wie Berührungsstellen verschiedener Lösungen vorhanden sind, nämlich vier. Nach dem Superpositionsprinzip sind nun aber die zwischen den Berührungsstellen wirkenden Kräfte

$$p_1, u_1, v_1 \mid p_1, u_2, v_2 \text{ und } p_2, u_1, v_1 \mid p_2, u_2, v_2$$

einander gleich, weil das zweite System aus dem ersten durch $\frac{p_2}{p_1}$ fache Superposition entstanden ist; da sie ausserdem einander entgegenwirken, so liefern sie keinen Beitrag zur Gesamtkraft der Kette. Es bleiben somit als wirksam nur die im Innern der beiden verschieden konzentrierten Lösungen längs des Konzentrationsgefälles auftretenden elektromotorischen Kräfte übrig, welche wir oben (Gleichung 1—3) berechnet haben. Der Strom einer nach dem Schema (I) kombinierten Kette wird somit durch eine elektromotorische Kraft von folgender Grösse geliefert:

(4) $$E_l = 0{\cdot}860\,T\left(\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}\right) ln\,\frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4}\ \text{Volt}.$$

Wenn $\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} > \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}$ und $p_1 > p_2$, so wird $E_l > 0$ d. h. der Strom durchfliesst die Kombination (I) von links nach rechts.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Derartige Ketten sind von Worm Müller nicht untersucht worden; ich habe daher eine Anzahl Messungen mit dem durch Fig. 1 in $\frac{1}{2}$ natürlicher Grösse dargestellten Apparate ausgeführt, welcher ohne weitere Erklärung verständlich ist. Als Endelektroden von vorzüglicher Konstanz und Gleichheit verwendete ich bei den Ketten, deren Endglieder durch Chlorverbindungen gebildet wurden, mit Calomel überschüttetes Quecksilber; um aber auch die kleinen Schwankungen jener völlig zu eliminieren, bestimmte ich ausser der Gesamtkraft der Kette noch die, welche zwischen den beiden Endelektroden wirkte, wenn die darüber befindlichen Lösungen direkt durch einen kapillaren Heber, wie sie in der Figur 1 gezeichnet sind, in Verbindung gesetzt und die übrigen Lösungen ausgeschaltet wurden. Zu diesem Zweck waren die Röhrchen auf durchbohrten Korken so montiert, dass die beiden Endglieder nahe genug standen, um die Heberverbindung bequem bewerkstelligen zu können. Bei der Untersuchung der Silbersalze dienten als Endelektroden 0·1-normale K_2SO_4-Lösung und mit Hg_2SO_4 überschüttetes Quecksilber.

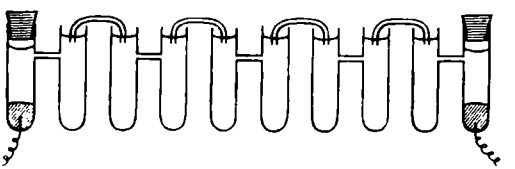


Fig. 1

Die Messungen geschahen mittelst eines Lippmannschen Elektrometers nach der Kompensationsmethode; dasselbe liess noch $\frac{1}{10000}$ Volt mit völliger Sicherheit erkennen. Als Etalon für die elektromotorische Kraft diente ein Clark-Element, welches zur grösseren Sicherheit noch mittelst eines Silbervoltameters geaicht worden war,[1]) so dass von dieser Seite aus kein irgendwie in Betracht kommender Fehler zu besorgen war. Um beliebige Bruchteile des Elements behufs Kompensation der zu messenden elektromotorischen Kraft bequem zu erhalten, wurde ein zweites Clark-Element mit nicht völlig konzentrierter $ZnSO_4$-Lösung beschickt und in einen gut kalibrierten Widerstandskasten von 10000 Ohm geschlossen. Durch Einschaltung passender anderweitiger Widerstände liess es sich dann leicht erreichen, dass die Klemmspannung an den Enden des Widerstandskastens genau der des Normalelementes gleich war, weil jenes Element eine etwas grössere elektromotorische Kraft besitzt als dieses.

Aus Gleichung (4) ergiebt sich, dass für die elektromotorische Kraft der Ketten nach Schema (I) nicht die absoluten, sondern nur das Verhältnis der beiden Konzentrationen massgebend ist, in welchen die beiden

[1]) Loeb und Nernst: l. c. 953. 1888.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Elektrolyte in der Kette vorkommen. Um dieses und gleichzeitig die Form der Funktion, in welcher obiges Verhältnis in die Gleichung (4) eingeht, zu prüfen, wurden aus chlorsaurem und benzolsulfonsaurem Silber folgende Ketten zusammengesetzt:

Tab. I.

Kombination					Elektromot. Kr.
$AgClO_3$	$AgClO_3$	$AgO_3SC_6H_5$	$AgO_3SC_6H_5$	$AgClO_3$	Volt.
0·025	0·0025	0·0025	0·025	0·025	0·0146
0·01	0·002	0·002	0·01	0·01	0·0101

Nach Gleichung (4) müssen sich die elektromotorischen Kräfte der beiden Kombinationen wie $ln\frac{0{\cdot}025}{0{\cdot}0025} : ln\frac{0{\cdot}01}{0{\cdot}002} = ln\,10 : ln\,5$ verhalten. Dieser Quotient beträgt 1 43, während $\frac{0{\cdot}0146}{0{\cdot}0101} = 1{\cdot}45$ beträgt.

Auch die Stromesrichtung stimmte mit der Theorie; da bei $AgClO_3$ $\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1}$ nahe gleich Null, bei $AgO_3SC_6H_5$ gleich $+0{\cdot}308$ ist, so muss der Strom obige Kombination von rechts nach links durchfliessen, wie es auch in Wirklichkeit der Fall war.

In Tab. II sind in der ersten Kolumne die beiden Elektrolyte verzeichnet, welche die nach dem Schema I kombinierte Kette bildeten; der erstere von beiden nahm die Stelle von u_1, v_1, der zweite die von u_2, v_2 ein; p_1 entsprach überall einer $\frac{1}{10}$-, p_2 einer $\frac{1}{100}$-Normallösung. In der zweiten Kolumne befindet sich die bei 18° beobachtete elektromotorische Kraft in Volts, und zwar mit dem positiven Zeichen, wenn der Strom die betreffende Kombination von links nach rechts, mit dem negativen, wenn umgekehrt, durchströmte. In der dritten Kolumne ist der nach Kohlrauschs Zahlen berechnete Wert von $\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}$ angeführt; für die Beweglichkeit des Anions der Pseudokumolsulfonsäure wurde gemäss der von Loeb und mir bestimmten Überführungszahl des Silbersalzes dieser Säure, 0·287 bei 18°, $\frac{0{\cdot}287}{0{\cdot}713}\,42 = 16{\cdot}9$ angenommen.

Ein Blick auf folgende Zahlen (Tab. II) lehrt, dass der Strom überall in der theoretisch vorauszusagenden Richtung verlief, weil überall, wo $\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} > 0$, der Strom die Kombination von links nach rechts, in den andern Fällen entgegengesetzt durchfloss; letzteres ist z. B. bei den

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Tab. II.

I	II	III	IV
Elektrolyte	E. K. beob. in Volts	$\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}$	$\frac{EK}{\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}}$
KCl, $NaCl$	+ 0·0111	+ 0·237	0·0469
„ $LiCl$	+ 0·0183	+ 0·366	0·0500
„ NH_4Cl	+ 0·0004	+ 0·019	0·0211
NH_4Cl, $NaCl$	+ 0·0098	+ 0·218	0·0450
KCl, HCl	− 0·0357	− 0·688	0·0519
„ HNO_3	− 0·0378	− 0·719	0·0526
„ $HO_3SC_3H_{11}$	− 0·0469	− 0·902	0·0520

mit einer Säure als zweiten Elektrolyten zusammengesetzten Ketten der Fall; hier ist wegen der exzeptionell grossen Beweglichkeit des Wasserstoffs die Richtung des Konzentrationsgefälles der Säure für die Stromesrichtung massgebend, und da jenes von rechts nach links gerichtet ist, so sucht auch der positiv geladene Wasserstoff nach dieser Richtung dem trägeren Anion voranzueilen und veranlasst bei geschlossener Kette eine Elektrizitätsbewegung im bezeichneten Sinne.

Nach Gleichung (4) muss die elektromotorische Kraft der Ketten $\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}$ proportional gehen; zur Prüfung dieser Folgerung der Theorie ist in der letzten Kolumne obiger Tabelle der Quotient beider Grössen verzeichnet. Da fällt nun zunächst die Abweichung von der Konstanz dieses Verhältnisses bei dem Werte für die Kombination KCl, NH_4Cl auf; hier aber sind bei beiden Elektrolyten die Beweglichkeiten von Anion und Kation wenig verschieden, und da ihre Unterschiede in die Funktion eingehen, so braucht man nur eine Unsicherheit von 1% in den Beweglichkeiten zuzugeben (während in Wirklichkeit sie sicherlich erheblich grösser ist), um in der so bedeutenden Abweichung durchaus nichts gegen die Theorie sprechendes zu erblicken. Aus demselben Grunde kann auch auf die zweite grössere Abweichung von dem Mittelwert bei der Kombination NH_4Cl, $NaCl$ kein Gewicht gelegt werden. Bei den übrigen Kombinationen hingegen, bei denen die in Rede stehende Funktion der Beweglichkeiten sich ungleich sicherer berechnen lässt, weil dort Elektrolyte von mehr verschiedener Beweglichkeit des Anions und Kations angewendet wurden, bemerken wir eine immerhin beachtungswerte, bei den drei Säuren sogar befriedigende Konstanz des Quotienten.

Schliesslich erlaubt uns Gleichung (4) den absoluten Wert der elek-

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

tromotorischen Kraft zu berechnen; wenn wir die beobachtete elektromotorische Kraft durch

$$T\left(\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}\right) ln \frac{p_1}{p_2},$$

somit die Werte der Kolumne IV durch

$$(273 + 18)\, ln\, 10 = 670$$

dividieren, so müssen wir zur elektrolytischen Gaskonstante gelangen. Bei den Säuren beträgt nun im Mittel $\frac{0{\cdot}0522}{670} = 0{\cdot}78 \times 10^{-4}$, bei den andern Elektrolyten (mit Ausschluss der vorher als gänzlich unsicher bezeichneten) $\frac{0{\cdot}0485}{670} = 0{\cdot}72 \times 10^{-4}$, während wir die elektrolytische Gaskonstante oben zu $0{\cdot}860 \times 10^{-4}$ berechnet haben. Nun erklärt sich allerdings ein Teil dieser Abweichung ungezwungen daraus, dass der Quotient des osmotischen Drucks der Jonen einer $\frac{1}{10}$- und $\frac{1}{100}$-Normallösung nicht 10 beträgt, wie oben angenommen, sondern unter diesem Werte bleibt, weil mit zunehmender Konzentration die Zahl der inaktiven Molekeln, welche als elektromotorisch unwirksam anzusehen sind, auf Kosten der dissociierten wächst. Der osmotische Druck der freien Jonen ist nun bekanntlich dem Leitungsvermögen proportional, weil beide Grössen, wenigstens in verdünnten Lösungen, der Anzahl der freien Jonen proportional gehen. Führen wir daher, was der Wahrheit sicherlich näher kommt, das Verhältnis der Leitungsvermögen anstatt der Konzentrationen ein, so wird beim Chlorkalium z. B. nach den Zahlen von Herrn Kohlrausch[1])

$$ln \frac{p_1}{p_2} = ln \frac{10{\cdot}47}{1{\cdot}147} = 2{\cdot}303 \times 0{\cdot}960 \text{ anstatt } 2{\cdot}303.$$

Auch bei den übrigen Elektrolyten ist die Korrektion von etwa derselben Grösse, und sind demnach die oben für die elektrolytische Gaskonstante gefundenen Werte um etwa 4% zu erhöhen, wodurch sie auf $0{\cdot}81$ bez. $0{\cdot}75 \times 10^{-4}$ ansteigen. Worin die noch zurückbleibende Diskrepanz von 6 bez. 13% ihre Ursache findet, ob etwa in der Unsicherheit der Elemente der Rechnung, speziell der Jonenbeweglichkeiten (was jedoch nicht wahrscheinlich), oder ob die Anwendung des Superpositionsprinzips bei nicht vollkommen „idealen Elektrolyten" derartige Abweichungen zur Folge hat, muss hier unerörtert bleiben. Wenn man sich erinnert, dass wir hier zum ersten Male auf Grund eingehender Vorstellungen über die Wirkungsweise einer galvanischen Kette deren elektro-

[1]) Fr. Kohlrausch: l. c. 195. 1885.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

motorische Kraft aus anderweitigen physikalischen Grössen mit ziemlicher Annäherung berechnet und so sehr verschiedene Kapitel der Physik, wie elektromotorische Kraft der Flüssigkeitsketten, Überführungszahlen und Gasgesetze in Beziehung gesetzt haben, Grössen, zwischen denen man einen Zusammenhang bisher nie vermutet hatte, so wird man obigen Grad der Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch immerhin beachtenswert finden und erwarten können, dass auch die zurückbleibenden kleinen Abweichungen bei weiterer Durchforschung ihre Erklärung finden werden.

Es seien noch die an einigen Silbersalzen erhaltenen Resultate angeführt, welche mit den obigen übereinstimmen. Da hier die Überführungszahlen direkt bestimmt worden sind, so empfahl es sich, statt der Beweglichkeiten dieselben einzuführen. Wenn n die Überführungszahl des Anions bedeutet, so ist

$$\frac{u - v}{u + v} = 1 - 2n;$$

Somit wird, wenn man dies in Gleichung (4) einsetzt:

$$(5) \qquad E_l = 0{\cdot}860\, T\, 2\,(n_2 - n_1)\, ln\, \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4}\,\text{Volt}.$$

n_1 und n_2 bedeuten die Überführungszahlen der beiden Elektrolyte.

Der Berechnung wurden als für 18° gültig folgende Zahlen zu Grunde gelegt:[1])

Tab. III.

			n
Chlorsaures	Silber	$AgClO_3$	0·505
Salpetersaures	„	$AgNO_3$	0·527
Überchlorsaures	„	$AgClO_4$	0·516
Pseudokumolsulfonsaures	„	$AgO_3SC_9H_{11}$	0·287
Benzolsulfonsaures	„	$AgO_3SC_6H_5$	0·346

In Tab. IV sind in der gleichen Anordnung wie in Tab. II die Resultate der Messungen verzeichnet; doch sind hier die Elektrolyte in den beiden Konzentrationen 0·025 und 0·0025 angewendet.

Tab. IV.

I	II	III	IV
Elektrolyte	E. K. beob. in Volts	$2(n_2 - n_1)$	$\frac{EK}{2(n_2 - n_1)}$
$AgClO_3$ $AgNO_3$	+ 0·0026	+ 0·044	0·0591
„ $AgClO_4$	+ 0·0016	+ 0·022	0·0727
„ $AgO_3SC_9H_{11}$	− 0·0214	− 0·436	0·0491
„ $AgO_3SC_6H_5$	− 0·0146	− 0·318	0·0460

[1]) Loeb und Nernst: l. c. 958. 1888.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Wegen der Kleinheit der Differenz $n_2 - n_1$ ist auf die Abweichung der beiden ersten Zahlen der vierten Kolumne kein Gewicht zu legen. Die beiden letzten Werte schliessen sich denen der Tab. II gut an und ist über ihre Übereinstimmung mit der Theorie etwa dasselbe, wie oben, zu sagen. Auch hier war, wie man aus der Übereinstimmung der Vorzeichen in Kolumne II und III ersieht, die Stromesrichtung stets die von Gleichung (4) bez. (5) geforderte; der Parallelismus zwischen der theoretisch eingeführten Funktion der Beweglichkeiten und der elektromotorischen Kraft der Ketten ist unverkennbar, und auch aus diesen Beobachtungen lässt sich die elektrolytische Gaskonstante mit ziemlicher Annäherung berechnen.

Es liegt nun nahe, auf den Mechanismus der Stromerzeugung in den bezeichneten Flüssigkeitsketten näher einzugehen, was auf Grund der hier entwickelten Anschauungen bis in alle Einzelheiten geschehen kann, und so an einem speziellen Falle auf jene Fragen, die man bisher so oft vergeblich gestellt hat, wie die, warum die Elektrizität in der offenen Kette im Gleichgewichtszustande sich befindet, in der geschlossenen aber nicht; welche Kräfte durch Schluss der Kette ausgelöst werden; ein wie grosser Teil der verfügbaren Energie sich in elektrische umsetzt u. s. w., eine anschauliche Antwort zu erteilen. Hier jedoch, wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit bei ähnlichen Gelegenheiten, soll nur versucht werden, durch Vergleiche die Wirksamkeit der Ketten zu illustrieren.

Eine Flüssigkeitskette repräsentiert einen Energievorrat wie etwa ein in einem Reservoir komprimiertes Gas, bei dessen Expansion mittels einer Kolben- und Cylindervorrichtung so lange Arbeit gewonnen werden kann, bis der Druck des Gases dem der Atmosphäre gleich geworden ist. Bekanntlich erhält man in einem solchen Falle, ganz unabhängig von der Natur des Gases, wenn der Kolben ohne Reibung gleitet, die Arbeit vollständig wieder zurück, welche man in das System hineingesteckt hat. In einer Flüssigkeitskette hingegen, in welcher die aufgespeicherte Energie als elektrische, also ebenfalls in frei verwandelbarer Form, zum Vorschein kommt, ist mit der Stromleitung, also dem Mechanismus, welcher der Kolbenvorrichtung entspricht, ein nicht umkehrbarer und von ihr untrennbarer Vorgang verbunden, nämlich die Diffusion, und andererseits ist die nutzbare Arbeit von den Beweglichkeiten der Jonen abhängig. Um daher die Analogie zwischen den beiden Maschinen vollständiger zu machen, müssen wir uns etwa das Gasreservoir mit einer nicht ganz dicht schliessenden Kolbenvorrichtung versehen denken; dann erhält man auch hier die aufgespeicherte Energie nicht völlig wieder zurück, sondern einen mit der Natur des komprimierten Gases variierenden Bruchteil, indem die ver-

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

schiedenen Gase ungleich schnell durch die undichten Stellen entweichen und für die Arbeitsleistung verloren gehen.

5. Über die an der Grenzfläche umkehrbarer Elektroden auftretenden elektromotorischen Kräfte.

Eine umkehrbare Elektrode lässt sich einfach dadurch definieren, dass, wenn man eine Elektrizitätsmenge aus der Elektrode in den umgebenden Elektrolyten hineintreten und dann die gleiche Elektrizitätsmenge auf dem umgekehrten Wege das System passieren lässt, zu diesem Vorgang keine Arbeit erforderlich ist. Dieser Bedingung genügt z. B. eine in die Lösung eines Silbersalzes eingetauchte Silberelektrode, weil nach Beendigung des bezeichneten Vorganges das System in den Anfangszustand zurückgekehrt und auch keine äussere Arbeit geleistet ist; nicht aber z. B. eine in verdünnte Säurelösung eingesenkte Platinelektrode, weil hier nach Beendigung des Vorganges eine Quantität Knallgas gebildet worden ist; wenn wir hier das System in den ursprünglichen Zustand zurückbringen wollen, muss etwa das Knallgas in Wasser umgesetzt und dieses der Säure wieder beigemischt werden, ein Vorgang, bei dessen Vollziehung Arbeit gewonnen werden kann.

Während es zur Zeit schwierig sein dürfte, über die Art und Weise, wie der Übertritt der Elektrizität aus der nicht umkehrbaren Elektrode in die Lösung sich bewerkstelligt, irgend etwas Sicheres zu sagen, wissen wir bei den umgekehrten Elektroden das eine mit grosser Sicherheit, dass bei diesem Übertritt die Elektrizität gleichzeitig mit ponderabler Masse und nur mit dieser wandert. Wenn wir einen Strom aus einer Silberelektrode in die Silberlösung eintreten lassen, so geht eine der transportierten Elektrizitätsmenge äquivalente Silbermenge in Lösung, und da in der Lösung die Leitung des Stromes nur mit Verschiebung ponderabler Masse sich vollzieht, so müssen wir annehmen, dass der Eintritt der positiven Elektrizität in die Lösung durch die positiv geladene entsprechende Silbermenge erfolgt.

Wenn es also gelingt, die Arbeit zu berechnen, welche beim Transport einer Silbermenge aus der Elektrode in die Lösung erforderlich ist, so erhalten wir unmittelbar die zwischen Elektrode und Lösung herrschende Potentialdifferenz; diese ist ja gleich der Arbeit, welche zum Transport von der mit der Elektrizitätsmenge $+1$ verbundenen Silbermenge ($= 0{\cdot}01118$ g) erforderlich ist, weil eben bekanntlich, um die Elektrizitätsmenge $+\varepsilon$ vom Potential P_1 auf dasjenige P_2 zu bringen, es der Arbeit $(P_2 - P_1)\varepsilon$ bedarf.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Es sei nun E die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt, und p der osmotische Partialdruck der Jonen dieses Metalls im Elektrolyt; um dann die Elektrizitätsmenge $+1$ aus der Lösung in das Metall übertreten zu lassen, ist die Arbeit E erforderlich; ändern wir p in $p + dp$ und damit E in $E + dE$, so lässt sich die Zunahme der Arbeit dE leicht berechnen, denn sie besteht einfach darin, die mit der Elektrizitätsmenge $+1$ wandernde Menge des Kations von $p + dp$ auf p zu komprimieren. Es ist somit

$$dE = -Vdp,$$

wo V das Volum bezeichnet, welches die in Rede stehende Menge des Kations unter dem Druck p einnimmt. Führen wir wieder, wie oben S. 137, das Mariotte-Boylesche Gesetz in der Form

$$pV = p_0$$

ein, so wird

$$dE = -p_0 \frac{dp}{p} \text{ und somit integriert } E = A - p_0 \ln p.$$

Bringen wir die Integrationskonstante unter den Logarithmus, so können wir den für E erhaltenen Ausdruck auf die Form bringen:

$$E = p_0 \ln \frac{P}{p}, \tag{6}$$

wo P dann eine andere Konstante ist. Führen wir schliesslich für p_0 den oben ermittelten Wert ein, so wird

$$E = 0{\cdot}860\, T \ln \frac{P}{p} \times 10^{-4} \text{ Volt}. \tag{7}$$

Die soeben behandelte Gattung von Elektroden, gebildet durch ein einwertiges Metall in der Lösung eines aus ihm gebildeten Salzes, können wir passend „bezüglich des Kations umkehrbare Elektroden“ nennen, weil eben der Uebertritt der Elektrizität durch das Kation bewerkstelligt wird. Es liegt nun nahe, nach „bezüglich des Anions umkehrbaren Elektroden“ zu suchen, bei denen also durch den Strom elektronegative Jonen in Lösung gebracht werden, oder auf welchen bei umgekehrter Richtung des Stromes sich derartige Jonen niederschlagen. Thatsächlich sind nun diesen Bedingungen genügende Elektroden unschwer von mannigfacher Beschaffenheit aufzufinden. Überziehen wir z. B. Silber mit einer Schicht von Chlorsilber und tauchen die so präparierte Elektrode in die Lösung eines Chlorids, z. B. Chlorkalium, so sind die verlangten Bedingungen erfüllt. Der Übertritt von Elektrizität aus der Elektrode in den Elektrolyten kann nur in der Weise erfolgen, dass entweder Chlorionen in Lösung gehen

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

(welche durch das sich niederschlagende Kalium aus dem $AgCl$ in Freiheit gesetzt werden), oder sich, bei entgegengesetzter Richtung des Stromes, auf der Elektrode niederschlagen, indem sie mit dem Silber sich zu $AgCl$ verbinden. In beiden Fällen sind es also die elektronegativen Jonen, welche den Transport der Elektrizität aus der Elektrode in die Lösung vermitteln; das elektropositive Silber kann sich deshalb nicht, wenigstens nicht in einem in Betracht kommenden Grade, an dem Transport beteiligen, weil Silberionen in der Lösung eines Chlorids wegen der sehr vollkommenen Unlöslichkeit des Chlorsilbers nicht existenzfähig sind. Die beschriebene Elektrode verhält sich demnach genau so, wie wenn sie etwa aus einer metallisch leitenden Modifikation des Chlors gefertigt wäre, und genügt daher vollkommen den Bedingungen der Umkehrbarkeit. Allgemein wird jedes Metall, welches mit einem unlöslichen, aus ihm als basischen Bestandteil gebildeten Salze überzogen ist, in der Lösung eines zweiten Salzes, welches den elektronegativen Bestandteil mit dem ersten gemeinsam hat, eine „bezüglich des Anions umkehrbare Elektrode" repräsentieren.

Eine Elektrode dieser Kategorie ist auch Quecksilber, welches mit Kalomel überschüttet ist und sich in der Lösung von Zinkchlorid befindet, und wurde dieselbe bekanntlich wegen ihrer Unpolarisierbarkeit von Herrn v. Helmholtz bei seinen Untersuchungen mehrfach angewendet.

Auf Grund der oben angestellten Betrachtungen ergiebt sich in der gleichen Weise, wobei nur der von der Einführung des Anions an Stelle des Kations herrührende Zeichenwechsel zu beachten ist, die zwischen einer „bezüglich des Anions umkehrbaren Elektrode" und der umgebenden Lösung herrschende Potentialdifferenz zu

$$(8) \qquad E' = p_0 \ln \frac{p}{P'} = 0{\cdot}860\, T \ln \frac{p}{P'} \times 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Darin bedeutet natürlich p den osmotischen Partialdruck des Anions und P' die Integrationskonstante.

Von den Formeln (7) und (8) werden wir mehrfache Anwendung machen, und ihre Richtigkeit durch mannigfache Prüfung an der Erfahrung in Evidenz setzen; bevor wir jedoch dazu übergehen, möge auf die Bedeutung der Integrationskonstanten P und P' eingegangen werden.

Wir erkennen zunächst, dass dieselben der betreffenden Elektrode eigentümlich sind und nicht von der Natur des umgebenden Elektrolyten abhängen; es ändert sich nämlich P nicht, wenn wir, um bei den oben angeführten Beispielen zu bleiben, an Stelle von Silbernitrat etwa Silber-

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

acetat etc. wählen, und ebenso ist P' davon unabhängig, welches Chlorid wir an die Stelle von Chlorkalium setzen.

Was die Dimension dieser Konstanten anlangt, so ist sie offenbar die gleiche wie die von p, d. h. die eines Druckes; man wird durch den auffallenden Umstand, dass jeder umkehrbaren Elektrode eine dieselbe charakterisierende Druckgrösse zukommt, veranlasst, sich über die physikalische Bedeutung dieser Grösse Rechenschaft zu geben. Dies soll im folgenden Kapitel versucht werden.

6. Über den Vorgang der Auflösung fester Körper.

Die Thatsache, dass bei der Verdampfung fester oder flüssiger Körper die Molekeln derselben in einen Raum getrieben werden, in welchem sie unter einem bestimmten Drucke sich befinden, nämlich dem Partialdruck des bei diesem Vorgange entstehenden Gases, gab Veranlassung, dem verdampfenden Körper ein Expansionsvermögen zuzuschreiben; den Druck, unter welchem die gasförmigen Verdampfungsprodukte sich befinden, nachdem Gleichgewichtszustand eingetreten ist, bezeichnete man als die Dampftension des betreffenden Körpers.

Wenn wir nun im Sinne der van't Hoffschen Theorie annehmen, dass auch die Molekeln eines in Lösung befindlichen Körpers unter einem bestimmten Druck stehen, so müssen wir einer in Berührung mit einem Lösungsmittel sich auflösenden Substanz ebenfalls ein Expansionsvermögen zuschreiben, weil auch hier ihre Molekeln in einen Raum hineingetrieben werden, in welchem sie unter einen gewissen Druck gelangen; offenbar wird jeder Körper so weit in Lösung gehen, bis der osmotische Partialdruck der bei diesem Vorgange entstehenden Molekeln der „Lösungstension" des Körpers gleich geworden ist.

Demgemäss haben wir in der Verdampfung und Auflösung gänzlich analoge Vorgänge zu erblicken, was übrigens schon mehrfach vermutet worden ist, jedoch ohne Kenntnis des osmotischen Drucks einer sicheren Begründung entbehrte.

So einfach und beinahe selbstverständlich diese Betrachtungen sind, so führen sie doch unmittelbar zu manchen weitgehenden und bemerkenswerten Schlussfolgerungen, die eine Prüfung der van't Hoffschen Theorie von ganz neuen Gesichtspunkten aus ermöglichen; hier sei jedoch nur auf das für unsern augenblicklichen Zweck Wichtige hingewiesen.

Wie wir offenbar für jedes Gas einen, sei es festen, sei es flüssigen Körper ausfindig machen können, dessen Dampf- oder Dissociationsspannung mit dem Druck jenes Gases in Konkurrenz tritt, welcher also, sei es

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

durch einfache Verdampfung, sei es durch Zersetzung letzteres entwickelt, so werden wir auch für jede in Lösung und zwar im freien Bewegungszustande befindliche Molekel, daher auch z. B. für jedes Jon, die Existenz von Substanzen annehmen müssen, bei deren Auflösung Molekeln dieser Gattung entstehen. Da liegt es nun sehr nahe und bietet sich vielleicht als einzige Möglichkeit dar, um den eben ausgesprochenen Satz aufrecht zu erhalten, nämlich den Metallen die Fähigkeit zuzuschreiben, als Jon in Lösung gehen zu können. Hiernach besässe jedes Metall in Wasser eine eigentümliche Lösungstension, deren Grösse mit P bezeichnet werden möge.

Beachten wir nun, was für Vorgänge entstehen, wenn wir ein Metall von der elektrolytischen Lösungstension P in eine Lösung eines aus diesem Metall gebildeten Salzes eintauchen, in welch letzterer die Jonen dieses Metalles unter dem Druck p stehen. Es sei zunächst $P > p$, so werden im ersten Augenblick der Berührung, getrieben von diesem Überdruck, eine Anzahl $+$ geladener, metallischer Jonen in Lösung gehen. Indem so durch letztere eine gewisse $+$ Elektrizitätsmenge aus dem Metall in die Lösung transportiert wird, erhält die Flüssigkeit eine positive Ladung, welche sich in Gestalt der in ihr enthaltenen positiven Jonen an ihrer Oberfläche anordnet; gleichzeitig wird natürlich im Metall eine entsprechende Menge — Elektrizität frei, welche gleichfalls an die Oberfläche geht. Man erkennt unmittelbar, dass an der Berührungsstelle von Metall und Elektrolyt sich die beiden Elektrizitäten in Form einer Doppelschicht anhäufen müssen, deren Existenz bekanntlich von Herrn v. Helmholtz[1]) schon vor einiger Zeit auf ganz anderem Wege wahrscheinlich gemacht worden ist.

Diese Doppelschicht liefert nun eine Kraftkomponente, welche senkrecht zur Berührungsfläche von Metall und Lösung gerichtet ist und die metallischen Jonen aus dem Elektrolyten zum Metall hinzutreiben sucht, der elektrolytischen Lösungstension somit entgegenwirkt. Der Gleichgewichtszustand wird offenbar so beschaffen sein, dass diese beiden Kraftäusserungen sich aufheben; als schliessliches Resultat erhalten wir das Auftreten einer elektromotorischen Kraft zwischen Metall und Elektrolyt, welche einen galvanischen Strom in der Richtung vom Metall zur Flüssigkeit veranlasst, wenn durch irgend welche Vorrichtungen das Zustandekommen ermöglicht wird.

Wenn $P < p$ findet natürlich der umgekehrte Vorgang statt; es treten aus dem Elektrolyten so lange metallische Jonen heraus und schlagen

[1]) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7, 337. 1879.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

sich auf dem Metall nieder, bis die elektrostatische Kraftkomponente der hierdurch entstandenen + Ladung des Metalles und — Ladung der Flüssigkeit dem osmotischen Überdruck das Gleichgewicht hält. Es tritt somit wiederum eine elektromotorische Kraft zwischen Metall und Elektrolyt auf, welche unter geeigneten Bedingungen hier aber einen galvanischen Strom in der entgegengesetzten Richtung veranlassen würde. In beiden Fällen sind entsprechend der ausserordentlich grossen elektrostatischen Kapazität der Jonen die Mengen Metall, welche in Lösung gehen bez. ausfallen, sehr klein.

Wenn schliesslich $P = p$ ist, befindet sich auch im ersten Augenblick der Berührung Metall und Elektrolyt im Gleichgewicht; es tritt somit zwischen beiden keine Potentialdifferenz auf. Wenn wir diese Betrachtungen mathematisch formulieren, gelangen wir sofort auf einem neuen Wege wiederum zu den Gleichungen (6) und (7).

Da P der Natur der Sache nach immer einen positiven Wert haben muss, so folgt, dass für $p = 0$, d. h. im reinen Wasser sich sämtliche Metalle unendlich stark negativ laden; dies Resultat steht in engster Beziehung mit dem kürzlich von Herrn v. Helmholtz erhaltenen,[1]) wonach sich für eine Konzentrationskette, deren einer Pol von reinem Wasser bespült wird, unendlich starke elektromotorische Kräfte ergeben, welche einen in der Kette vom letzteren Pol zum anderen verlaufenden galvanischen Strom zu veranlassen suchen. Der Umstand, dass wir so zu etwas physikalisch Unmöglichen, wie unendliche Potentialdifferenzen, gelangen, bedeutet natürlich, dass Metalle und reines Wasser neben einander nicht existieren können; dies stimmt sehr gut mit den obigen Entwickelungen, in denen wir allen Metallen die Fähigkeit zuschrieben, spurenweise als Jon in Lösung gehen zu können.

Die analoge Betrachtungsweise, welche wir soeben für die „Elektroden erster Gattung" angestellt haben, ist natürlich auch für die „bezüglich des Anions umkehrbaren Elektroden" durchzuführen: anstatt des metallischen tritt hier das elektronegative Jon ein, und haben wir demgemäss z. B. den mit Calomel überschütteten Quecksilberelektroden eine Dissociationsspannung bezüglich der Chlorionen, d. h. eine „elektronegative Lösungstension" zuzuschreiben. Auf solche Weise ergeben sich wiederum die Gleichungen (8). Natürlich hat P', die elektronegative Lösungstension, auch hier als eine Druckgrösse stets einen positiven Wert; diese Elektroden sind passend als „Elektroden zweiter Gattung" zu bezeichnen.

[1]) v. Helmholtz: Berl. Sitzungsber. 1882, S. 836.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Der hier eingeschlagene Weg, um sich die experimentell feststehende Thatsache der Ausbildung einer Potentialdifferenz zwischen Metallen und Elektrolyten zu veranschaulichen, unterscheidet sich vielleicht nicht so sehr von den früheren Theorieen über die Entstehung des Stromes in der galvanischen Kette, als es im ersten Augenblick den Anschein hat; er führt allerdings weiter als die bisher angewandten Betrachtungsweisen insofern, als sich für die fragliche Potentialdifferenz einfache formale Beziehungen ergeben. Ob man zur Erklärung derselben, wie Herr v. Helmholtz es thut, den Metallen eine spezifische Anziehung der Elektrizität zuschreibt, oder, wie es von Herrn G. Wiedemann[1]) geschehen ist, anziehende Kräfte zwischen den Metallen und den Jonen des Elektrolyten in Wirksamkeit treten lässt, oder, wie ich es hier gethan habe, annimmt, dass die Metalle ihre Jonen durch dem gewöhnlichen Dampfdruck analoge Kräfte in die Lösung hineinzutreiben suchen, ist vielleicht nicht so wesentlich, wenn man nur, wie bisher allgemein, zugiebt, dass bei Berührung von Metall und Elektrolyt ein Transport von Elektrizität stattfindet, damit zwischen beiden ein Gleichgewichtszustand sich herstellt, und beachtet, dass dieser Übertritt von Elektrizität mit einem Übertritt materieller Teilchen untrennbar verbunden ist. Welcher Art die denselben veranlassenden Kräfte sind, kann bis zu einem gewissen Grade vorläufig unentschieden gelassen werden; viel wichtiger ist es zunächst, die mit ihm verbundene Arbeitsleistung zu berechnen. Ich meine daher, dass man mit dem gleichen Rechte, wie man den osmotischen Druck als eine durch vielfache Erscheinungen nahezu ausser Zweifel gesetzte Thatsache in die Betrachtungen und Rechnungen einführt, ohne auf die Frage, ob er seinen Ursprung etwa in anziehenden Kräften zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper, oder in den wechselseitigen Stössen zwischen den Molekülen des gelösten Körpers findet, näher einzugehen, so auch hier mit dem Begriff der „elektrolytischen Lösungstension" operieren darf, wenn man über seine physikalische Deutung auch noch im Unklaren ist. So lange Fragen, wie die obige, nämlich nach dem Zustandekommen des osmotischen Drucks, ferner nach der Form, in welcher das Jon die Elektrizität gebunden hält, schliesslich nach dem Wesen der letzteren, ihrer Lösung so fern stehen, halte ich eine Diskussion über die Natur der Kräfte, welche aus den Metallen das Jon in die Lösung hineintreiben, nicht einmal für geboten, und wir müssen uns mit der Prüfung begnügen, ob die bei Einführung der elektrolytischen Lösungstension sich er-

[1]) G. Wiedemann: Elektrizität 1, 251 ff.; vergl. auch L. Sohncke: diese Zeitschr. 3, 1. 1889.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

gebenden formalen Beziehungen mit den Thatsachen im Einklang sich befinden. Dies wird in den folgenden Kapiteln in mannigfacher Weise geschehen.

7. Theorie der Konzentrationsketten.

Die Pole einer Konzentrationskette werden durch zwei gleichartige umkehrbare Elektroden gebildet, welche in die miteinander kommunizierenden Lösungen des gleichen Elektrolyten, aber verschiedener Konzentration, eintauchen.

Da wir oben zwei wesentlich verschiedene Gattungen umkehrbarer Elektroden unterschieden haben, so ergeben sich demgemäss auch zwei Arten von Konzentrationsketten, von denen die eine z. B. nach dem Schema:

(II) $$Ag\,,0{\cdot}1\;AgNO_3\,,0{\cdot}01\;AgNO_3\,,Ag,$$

die andere nach demjenigen:

(III) $$Hg\,,Hg_2Cl_2\,,0{\cdot}1\;HCl\,,0{\cdot}01\;HCl\,,Hg_2Cl_2\,,Hg$$

zusammengesetzt ist. Über Ketten der ersteren Art liegen bereits vielfache Messungen vor; auf die theoretische Verwendbarkeit von Ketten der zweiten Art habe ich vor kurzem gelegentlich hingewiesen.[1]) Messungen liegen, so viel mir bekannt, darüber nicht vor.

Die elektromotorischen Kräfte dieser Elemente können wir nach den vorausgegangenen Entwickelungen unmittelbar als die Summe ihrer Komponenten niederschreiben, nämlich denjenigen, welche im Innern der verschieden konzentrierten Lösungen wirksam sind (Gleichung (3)), und denen, welche an den Grenzflächen der Elektroden ihren Sitz haben (Gleichung (7) für die Elektroden erster, und Gleichung (8) für die Elektroden zweiter Gattung).

Die elektromotorische Kraft der nach Schema (II) zusammengesetzten Elemente beträgt somit:

(9) $$E_{II} = p_0\left(ln\frac{P}{p_1} + \frac{u-v}{u+v}ln\frac{p_1}{p_2} - ln\frac{P}{p_2}\right) = p_0\frac{2v}{u+v}ln\frac{p_2}{p_1}$$

oder die Zahlenwerte eingesetzt:

(10) $$E_{II} = 0{\cdot}860\,T\frac{2v}{u+v}ln\frac{p_2}{p_1}\times 10^{-4}\text{ Volt.}$$

p_1 und p_2 bedeuten den osmotischen Druck des Kations an den beiden Elektroden. Wie man sieht, fallen hier die unbekannten elektrolytischen

[1]) l. c. 635. 1888.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Lösungstensionen heraus und die Formeln werden dadurch einer unmittelbaren Prüfung an der Erfahrung zugänglich.

Die elektromotorische Kraft der nach dem Schema (III) kombinierten Ketten ergiebt sich in der gleichen Weise zu:

$$E_{III} = p_0 \left(ln \frac{p_1}{P'} + \frac{u - v}{u + v} ln \frac{p_1}{p_2} - ln \frac{p_2}{P'} \right) = p_0 \frac{2u}{u + v} ln \frac{p_1}{p_2}$$

oder die Zahlenwerte eingesetzt:

$$E_{III} = 0{\cdot}860\, T \frac{2u}{u + v} ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt.} \tag{11}$$

Da $\frac{v}{u + v}$ und $\frac{u}{u + v}$ die Überführungszahlen von Anion und Kation bedeuten, so sieht man, dass sich die elektromotorische Kraft der Konzentrationsketten aus den Gasgesetzen und den Überführungszahlen im absoluten Mass berechnen lässt.

Die Prüfung der Formeln (10) und (11) soll Gegenstand des folgenden Kapitels werden; hier sei nur noch die Frage nach der Stromesrichtung besprochen. Für $p_1 > p_2$ wird $E_{III} > 0$, d. h. der Strom fliesst in den Konzentrationsketten nach dem zweiten Typus von der konzentrierten Lösung zur verdünnten; E_{II} wird im gleichen Fall < 0, d. h. in den Konzentrationsketten nach dem ersten Typus fliesst der Strom von der verdünnten Lösung zur konzentrierten. Letztere Folgerung der Theorie ist mit den bisherigen Messungen bekanntlich im Einklang; die erstere habe ich überall bestätigt gefunden.

Natürlich bietet die Ausdehnung der Theorie auf aus zweiwertigen Metallen in ihren Lösungen kombinierte Konzentrationselemente, wie Zink und Kupfer in ihren Salzen, durchaus keine Schwierigkeit; doch beschränken wir uns hier, wie in der Einleitung bemerkt, thunlichst auf aus einwertigen Elementen bestehende binäre Elektrolyte.

8. Messungen.

Um Gleichung (10) zu prüfen, bieten sich zunächst die Konzentrationsströme von Silber als einem einwertigen Metall in seinen Salzen dar, weil die übrigen genauer bekannten einwertigen Metalle, wie Kalium, Natrium etc. wegen ihrer Einwirkung auf das Wasser als Elektroden nicht verwendbar sind.

Die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette, in der die beiden Elektroden von 0·1- bezw. 0·01-normaler Silbernitratlösung bespült wurden, ergab sich bei 18° als Mittel zahlreicher Bestimmungen zu

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

0·055 Volt. Aus Gleichung (10) berechnet sich diese Grösse in folgender Weise:

$\frac{v}{u+v}$, die Überführungszahl des Anions, beträgt nach übereinstimmenden Messungen von Hittorf, sowie von Loeb und mir 0·527 bei 18°; es würde somit, wenn der osmotische Druck des Silbers in den Lösungen vom Gehalte 0·01 und 0·1 sich genau wie 1 : 10 verhielte,

$E_{II} = 0{\cdot}860 \times 291 \times 2 \times 0{\cdot}527 \times 2{\cdot}302 \times 10^{-4} = 0{\cdot}0608$ Volt

sein; nun kommt es aber, wie schon S. 144 auseinandergesetzt, der Wahrheit näher, wenn wir an Stelle des Verhältnisses der Konzentrationen dasjenige der Leitungsvermögen einführen; anstatt $ln\,10 = 2{\cdot}302$ ist daher oben $ln\,\frac{8{\cdot}86}{1{\cdot}017} = 2{\cdot}302 \times 0{\cdot}940$ einzusetzen, wobei die Werte für die Leitungsvermögen den Bestimmungen von Herrn Kohlrausch[1]) entnommen sind. Bringen wir diese Korrektion an, so berechnen wir E_{II} zu 0·0572 Volt, was sich von dem direkt gefundenen um viel weniger unterscheidet, als die Beobachtungsfehler betragen, weil bei so verdünnten Lösungen wegen sekundärer Ungleichheit der Elektroden der Sicherheit der Messungen erheblich Abbruch gethan wird.

Eine viel grössere Konstanz hingegen weisen die nach dem zweiten Typus kombinierten Ketten auf, wenn man sich als Elektroden zweiter Gattung des mit dem geeigneten unlöslichen Salze überschütteten Quecksilbers bedient. Vom theoretischen Standpunkte aus besitzt man allerdings in der Wahl des Metalles eine gewisse Freiheit, und würde z. B. eine mit Chlorsilber überzogene Silberelektrode oder eine mit Kupferchlorür überzogene Kupferelektrode ebenso gut eine bezüglich des Chorions umkehrbare Elektrode repräsentieren, wie eine mit Calomel überschüttete Quecksilberelektrode; doch weisen praktische Rücksichten auf das Quecksilber als dasjenige Metall hin, welches leicht in absoluter Reinheit — ein bei derartigen Messungen sehr wichtiges Erfordernis — zu beschaffen ist, als flüssiger Körper ein konstante Oberflächenbeschaffenheit zeigt und schliesslich mit einer grossen Anzahl negativer Radikale unlösliche Verbindungen eingeht.

Der von mir benutzte Apparat ist Fig. 2 in natürlicher Grösse abgezeichnet; die Gefässe A und B, bestehend aus je einem paar paralleler Röhrchen mit einem kapillaren Verbindungsstück, enthalten bezw. die konzentriertere und verdünntere Lösung, die mittelst eines dünnwandigen kapillaren Hebers kommunizieren. Wenn auch die beiden Lösungen durch

[1]) Fr. Kohlrausch, l. c. 195. 1885.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

letzteren sich ein wenig mischen, so ist selbst nach mehrtägigem Stehen des Elementes nicht zu befürchten, dass, worauf es allein kommt, die Konzentration in der Nähe der Quecksilberkuppen sich ändert. Indem die Verbindungsstücke der parallelen Röhrchen die in der Figur gezeichnete Neigung erhalten, wird in leicht ersichtlicher Weise eine Mischung durch Konvektionsströme erschwert.

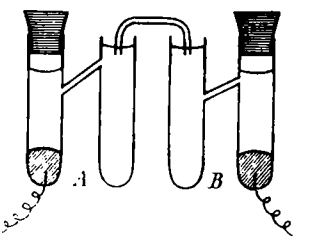


Fig. 2.

Von diesen Apparaten wurden nun stets zwei Paare, A_1, A_2, B_1, B_2, auf einem Kork montiert und der Reihe nach mittelst des Hebers A_1 mit B_1, A_1 mit B_2 etc. verbunden und die elektromotorischen Kräfte dieser vier Kombinationen gemessen, deren Resultate man zum Mittel vereinigte. Ausserdem wurden, um die aus offenbar sekundären Ursachen erfolgenden unregelmässigen Schwankungen möglichst zu eliminieren, die Messungen 1 bis 2 Tage in thunlichst gleichen Zeitintervallen wiederholt; wenn diese Schwankungen auch zuweilen recht beträchtlich sind, so scheinen sie doch gänzlich zufälligen Charakters zu sein, und dürfte daher der Mittelwert aus der sehr grossen Zahl von Einzelbeobachtungen in den meisten Fällen bis auf 1% bis 2% zuverlässig sein.

Da nach dem Früheren das Quecksilber eines Depolarisators, nämlich des unlöslichen Quecksilbersalzes des in dem zu untersuchenden Elektrolyten enthaltenen Säureradikals, bedarf, so ist man in der Wahl der zu untersuchenden Lösungen ein wenig beschränkt. Übrigens erhält man auch ohne Anwendung eines Depolarisators brauchbare Werte, wenn eben nur das im Elektrolyten enthaltene Anion mit dem Quecksilber eine unlösliche Verbindung eingeht; wahrscheinlich bildet sich von selbst der Depolarisator in zwar unwägbaren, aber doch ausreichenden Quantitäten, um eine Polarisation durch die äusserst geringen Elektrizitätsmengen, welche das Element bei der elektrometrischen Messung zu liefern hat, zu verhindern. Doch waren die ohne Zuthun des unlöslichen Quecksilbersalzes zusammengesetzten Elemente, ganz im Gegensatz zu den mit Depolarisator beschickten, gegen Erschütterungen äusserst empfindlich und zeigten ausserdem grössere Inkonstanz.

So bedurfte es, als ich, wie oben beschrieben, je zwei Paare von mit 0·1- und 0·01-normaler Chlorkaliumlösung gefüllter Konzentrationselemente zusammengesetzte, der Einschaltung folgender (den Potentialdifferenzen proportionaler) Widerstände, um das Element stromlos zu machen:

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

1) Ohne Anwendung des Depolarisators: 308, 314, 328, 329, 322, Mittel 320 bezw. 323·2.

2) Mit Anwendung desselben (Hg_2Cl_2): 319, 326, 338, 332, 325, Mittel 328 bezw. 330·2.

Von diesen Zahlen ist jede in Zwischenräumen von 4 bis 5 Stunden gewonnen und ausserdem, wie erwähnt, das Mittel aus den 4 Messungen an den 4 Kombinationen des Paares. Das erste von den beiden angegebenen Generalmitteln ist aus allen, das zweite mit Ausschluss der ersten Zahl gewonnen, die kurz nach der Zusammensetzung des Elementes sich ergab und wohl mit Recht vom Gesamtmittel auszuschliessen ist: es zeigte sich nämlich allgemein, dass der kurz nach der Zusammenstellung des Elementes erhaltene Wert stets besonders unsicher war, wie wenn es einiger Zeit bedurfte, bis der elektrische Gleichgewichtszustand sich hergestellt hatte.

In manchen Fällen erhält man auch bei Anwendung von rotem Quecksilberoxyd konstante und brauchbare Werte, indem vermutlich durch die Gegenwart dieses Körpers die Bildung des Depolarisators, welcher das Quecksilber zu einer umkehrbaren Elektrode macht, erleichtert wird. So ergaben sich bei einem dritten, mit den obigen gleichzeitig angesetzten Parallelversuch folgende Werte:

3) Bei Anwendung von HgO als Depolarisator 362, 351, 334, 334, 315, Mittel 339 bezw. 333·5.

Der zweite Mittelwert ist in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem bei Anwendung von Hg_2Cl_2 erhaltenen (330·2).

Als aber 0·1- und 0·01-normale $NaNO_3$-Lösung zwischen unbedeckten Quecksilberelektroden untersucht wurde, fand man äusserst inkonstante Resultate; wie auch zu erwarten war, weil es hier eben keinen unlöslichen Depolarisator giebt, der sich bilden könnte.

Im folgenden sind nun die definitiven Messungen aufgeführt, wobei μ_1 und μ_2 die Konzentrationen der Lösungen um die beiden Pole in Grammäquivalenten pro Liter und E die beobachtete elektromotorische Kraft in Volts bezeichnet. In allen Fällen floss, wie schon erwähnt, der Theorie gemäss der Strom im Element von der konzentrierten zur verdünnteren Lösung.

Chlorwasserstoff. Die mit diesem Elektrolyten kombinierten Ketten zeichneten sich durch sehr grosse Konstanz aus, so dass den hiermit angestellten Messungen besonders grosse Sicherheit zukommt.

1) Depolarisator Hg_2Cl_2; $\mu_1 = 0{\cdot}105$, $\mu_2 = 0{\cdot}0180$; $E = 0{\cdot}0710$.
2) „ „ $\mu_1 = 0{\cdot}100$, $\mu_2 = 0{\cdot}0100$; $E = 0{\cdot}0926$.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

3) Depolarisator Hg_2Cl_2; $\mu_1 = 1{\cdot}00$, $\mu_2 = 0{\cdot}100$; $E = 0{\cdot}0965$.
4) „ „ $\mu_1 = 1{\cdot}00$, $\mu_2 = 0{\cdot}0010$; $E = 0{\cdot}284$.

Wie man sieht, sind die elektromotorischen Kräfte bei der grossen Konzentrationsdifferenz der letzten Kombination schon recht beträchtlich; zu einer exakten Prüfung der Theorie dürften sich übrigens nur Kombination 1) und 2) eignen, weil bei den übrigen die Konzentrationen an der Anode schon etwas zu gross sind.

Es sei noch erwähnt, dass ich bei Anwendung von mit Chlorsilber überzogenen Silberelektroden zwischen den Konzentrationen 1·0 und 0·1 die Potentialdifferenz von etwa 0·099 Volt beobachtete, also ein mit 3) recht gut stimmendes Resultat. Dies bestätigt das Ergebnis der Theorie, wonach es für die elektromotorische Kraft der Kette gleichgültig ist, was für eine umkehrbare Elektrode man anwendet, weil eben bei den hier besprochenen Ketten die Lösungstensionen P', welche die Elektroden charakterisieren, herausfallen.

Bromwasserstoff. Depolarisator Hg_2Br_2; $\mu_1 = 0{\cdot}126$, $\mu_2 = 0{\cdot}0132$; $E = 0{\cdot}0932$.

Chlorkalium. Depolarisator Hg_2Cl_2; $\mu_1 = 0{\cdot}125$, $\mu_2 = 0{\cdot}0125$; $E = 0{\cdot}0532$.

Chlornatrium. Depolarisator Hg_2Cl_2; $\mu_1 = 0{\cdot}125$, $\mu_2 = 0{\cdot}0125$; $E = 0{\cdot}0402$.

Chlorlithium. Depolarisator Hg_2Cl_2; $\mu_1 = 0{\cdot}1$, $\mu_2 = 0{\cdot}01$; $E = 0{\cdot}0354$.

Chlorammonium. Depolarisator Hg_2Cl_2; $\mu_1 = 0{\cdot}1$, $\mu_2 = 0{\cdot}01$; $E = 0{\cdot}0546$.

Da Chlorammonium auf das Hg_2Cl_2 einwirkt, so ist das mit diesem Elektrolyten erhaltene Resultat etwas unsicher.

Bromnatrium. Der Lösung wurde spurenweise Brom zugesetzt, damit das Quecksilber sich von selbst mit dem Bromür überzöge. $\mu_1 = 0{\cdot}125$, $\mu_2 = 0{\cdot}0125$; $E = 0{\cdot}0417$.

Natriumacetat. Depolarisator $Hg_2(CH_3COO)_2$; $\mu_1 = 0{\cdot}125$, $\mu_2 = 0{\cdot}0125$; E etwa 0·066.

Da das essigsaure Quecksilber die Bedingung eines Depolarisators, in Wasser nahe unlöslich zu sein, nicht erfüllt, so waren die Resultate unsicher.

Von besonderem Interesse war wegen der grossen Beweglichkeit des Jons OH die Untersuchung der Alkalibasen, wobei als Depolarisator etwa Quecksilberhydroxyd, $Hg_2(OH)_2$, zu verwenden wäre. Da dieser Körper aber nicht sicher darzustellen ist, so verwendete ich rotes Quecksilberoxyd;

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

es ist sehr wahrscheinlich, dass bei Gegenwart von Wasser Körper von der Konstitution $Hg_2(OH)_2$, oder $Hg(OH)_2$ sich wenigstens spurenweise bilden.

Die Sicherheit der Messungen wird hier sehr durch den Umstand beeinträchtigt, dass alkalische Lösungen schwer gänzlich von Kohlensäure frei zu bekommen und längere Zeit zu erhalten sind; doch glaube ich wenigstens mit Natronlauge einigermassen zuverlässige Resultate erhalten zu haben.

Natron. Die Lösung wurde aus reinem metallischen Natrium und gut ausgekochtem Wasser hergestellt.

Depolarisator HgO; $\mu_1 = 0{\cdot}235$, $\mu_2 = 0{\cdot}0300$; $E = 0{\cdot}0178$.

Ammoniak. Die Lösung wurde, um sie kohlensäurefrei zu erhalten, über Kalk destilliert.

Depolarisator HgO; $\mu_1 = 0{\cdot}305$, $\mu_2 = 0{\cdot}0320$; E etwa $0{\cdot}024$.

Wegen der Einwirkung des Ammoniaks auf das Quecksilber ist der Wert unsicher.

Kali. Depolarisator HgO; $\mu_1 = 0{\cdot}100$, $\mu_2 = 0{\cdot}010$; E etwa $0{\cdot}034$.

Vermutlich wegen Einwirkung der Kohlensäure der Luft änderte sich die Kraft der Kette schnell nach der Zusammensetzung.

In der Tab. V sind die Resultate nebst ihrer Berechnung nach Gleichung (11) zusammengestellt. In der ersten Kolumne befindet sich der Name des Elektrolyten, in der zweiten und dritten die Konzentrationen μ_1 und μ_2 an den beiden Polen, in der vierten die beobachtete elektromotorische Kraft in Volts.

In der fünften Kolumne ist der aus Gleichung (11) unter Zugrundelegung der Kohlrauschschen Zahlen für u und v (S. 133) berechnete Wert von E aufgeführt. Wegen des Quotienten $\frac{p_1}{p_2}$ ist daran zu erinnern, dass derselbe für äusserst verdünnte Lösungen gleich $\frac{\mu_1}{\mu_2}$, für nicht zu konzentrierte aber gleich dem Verhältnis der galvanischen Leitungsvermögen $\frac{k_1}{k_2}$ der beiden Lösungen ist. Für k_1 und k_2 sind die von Herrn Kohlrausch gegebenen Zahlen eingeführt; für BrH und $BrNa$ sind die für ClH und $ClNa$ bestimmten Leitfähigkeiten angenommen, was keinen irgendwie in Betracht kommenden Fehler mit sich bringen kann. In der letzten Kolumne schliesslich befindet sich der Wert, welchen man erhält, wenn man $\frac{\mu_1}{\mu_2}$ für $\frac{p_1}{p_2}$ einführt. d. h. ideale Elektrolyte voraussetzt.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Tab. V.

I	II	III	IV	V	VI
Elektrolyt	u_1	u_2	E beob.	E ber. korr.	E ber. unkorr.
HCl	0·105	0·0180	0·0710	0·0717	0·0736
„	0·1	0·01	0·0926	0·0939	0·0962
BrH	0·126	0·0132	0·0932	0·0917	0·0940
KCl	0·125	0·0125	0·0532	0·0542	0·0565
$NaCl$	0·125	0·0125	0·0402	0·0408	0·0429
$LiCl$	0·1	0·01	0·0354	0·0336	0·0355
NH_4Cl	0·1	0·01	0·0546	0·0531	0·0554
$NaBr$	0·125	0·0125	0·0417	0·0404	0·0425
$[NaO_2C_2H_3$	0·125	0·0125	0·066]	0·0604	0·0636
$NaOH$	0·235	0·030	0·0178	0·0183	0·0188
$[NH_4OH$	0·305	0·032	0·024]	0·0188	0·0293
$[KOH$	0·1	0·01	0·0348]	0·0298	0·0307

Wenn man von den eingeklammerten Zahlen absieht, welche, wie oben auseinandergesetzt, infolge sekundärer Störungen unsicher sind, so ist im Übrigen die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung eine vortreffliche; die Zahlen der Kolumnen IV und V stimmen grossenteils bis auf weniger als 2% überein, und liegen die Abweichungen sämtlich innerhalb der Beobachtungsfehler und der den Beweglichkeiten u und v anhaftenden Unsicherheiten. Wie oben bei den Flüssigkeitsketten ist auch hier, was bisher nicht möglich war, die elektromotorische Kraft der Konzentrationsketten aus ihren Komponenten in einer den Thatsachen entsprechenden Weise berechnet worden.

Der Bruchteil der Gesamtkraft, welcher im Innern der verschieden konzentrierten Lösung (längs des Konzentrationsgefälles) wirkt, beträgt nach Gleichung (3):

$$0{\cdot}860\, T \frac{u-v}{u+v} ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4}\,\text{Volt};$$

die Differenz der beiden an den Elektroden wirksamen Kräfte beträgt nach Gleichung (8):

$$0{\cdot}860\, T\left(ln\frac{p_1}{P} - ln\frac{p_2}{P}\right) \times 10^{-4} = 0{\cdot}860\, T\, ln\frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4}\,\text{Volt}.$$

Bei Elektrolyten, deren Jonen nahe gleich schnell wandern, wie z. B. Chlorkalium, verschwindet der erstere Bruchteil gegen die Gesamtkraft, welche sich so auf den letzteren, von den Beweglichkeiten unabhängigen, reduziert. Wenn das Kation schneller als das Anion wandert, so wirkt

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

(bei den Konzentrationselementen des zweiten Typus) die Kraft im Innern der Lösung im gleichen Sinne wie diejenige an den Grenzflächen der Elektroden resultierende; wenn die Beweglichkeit des Kations gross gegen die des Anions ist, so konvergiert der Ausdruck $\frac{u-v}{u+v}$ gegen $+1$, d. h. in diesem Grenzfalle ist die im Innern der Lösung ebensogross wie die an den Elektroden wirksame und addiert sich zu ihr. Diesem Extrem nähert sich z. B. der Chlorwasserstoff; bei einem mit diesem Elektrolyten kombinierten Elemente beträgt erstere Kraft das 0·67 fache der letzteren.

Wandert hingegen das Anion schneller als das Kation, so wirkt die im Innern der Lösung vorhandene Potentialdifferenz der Gesamtkraft, deren Richtung stets durch die an den Elektroden wirksame Kraft bestimmt wird, entgegen, und wird im Grenzfall, wo v gross gegen u und daher $\frac{u-v}{u+v}$ gegen -1 konvergiert, der an den Grenzflächen wirkenden Kraft gleich und entgegengesetzt, d. h. die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes sinkt auf Null herab. Diesem Extrem nähert sich von den untersuchten Elektrolyten am meisten Natron; noch näher aber würde demselben Lithion kommen, bei dem ersterer Bruchteil das 0·72-fache des letzteren bildet.

Man sieht somit, dass die Zerlegung der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette in ihre Komponenten zu ungemein einfachen Resultaten führt.

9. Vergleich mit der Theorie der Konzentrationsketten von Herrn v. Helmholtz.

Bekanntlich hat vor einiger Zeit Herr v. Helmholtz[1]) auf einem ganz andern Wege, nämlich mittelst thermodynamischer Behandlungsweise, das gleiche Problem gelöst, indem er die elektromotorische Kraft der Konzentrationsströme zwischen Metallen in ihren Lösungen aus den Dampfspannungen der letzteren im absoluten Maass zu berechnen gelehrt hat. Die von Herrn v. Helmholtz gegebenen Formeln sind insofern viel allgemeiner, als sie sich nicht, wie die oben abgeleiteten, auf verdünnte Lösungen beschränken; sie gestatten aber nicht, wie die unsrigen, die elektromotorische Kraft in ihre Komponenten zu zerlegen.

Für den Fall verdünnter Lösungen vereinfacht, lautet die Formel von Herrn v. Helmholtz:[2])

[1]) v. Helmholtz: Berl. Sitzungsber. v. 26. November 1877.
[2]) J. Moser: Wied. Ann. 14, 61. 1881.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

$$(12)\quad E_{II} = \frac{\pi_0 - \pi}{\pi_0} \cdot \frac{MS}{H_2O} \cdot 0{\cdot}000933 \cdot \pi_0 V_0 \frac{v}{u+v} ln \frac{c_2}{c_1} \times 10^{-8}\,\text{Volt}.$$

Darin bedeuten π_0 den Dampfdruck des Wassers bei der betreffenden Temperatur; π denjenigen einer Lösung, welche auf 1 g Salz S g Wasser enthält; V_0 das Volumen von 1 g Wasserdampf bei der betreffenden Temperatur und dem Druck π_0; 0·000933 die durch die elektromagnetische Einheit der Elektrizitätsmenge zersetzte Wassermenge in Grammen und $\frac{M}{H_2O}$ schliesslich die durch eine Elektrizitätsmenge, welche 18 g Wasser zersetzt, zerlegte Quantität des betreffenden Salzes. Indem wir obige Formel mit Gleichung (10)

$$(10)\quad E_{II} = 0{\cdot}860\, T \frac{2v}{u+v} ln \frac{p_2}{p_1} \times 10^{-4}\,\text{Volt}$$

vergleichen, beachten wir zunächst, dass bei grossen Verdünnungen osmotischer Druck p und Konzentration c (Gewichtsmenge Salz auf 1 Gewichtsteil Wasser) einander proportional, somit $ln \frac{p_2}{p_1} = ln \frac{c_2}{c_1}$ ist. Wenden wir Gleichung (12) auf aus einwertigen Radikalen zusammengesetzte Elektrolyte an, so ist $M = 2m$, wo m das Molekulargewicht des letzteren bedeutet. Der Faktor $2 \times 0{\cdot}000933 \times \pi_0 V_0$ ergiebt sich mit Benutzung der Regnaultschen Zahlen zu $0{\cdot}02542 \times 10^{-8}$ in absoluten *cgs*-Einheiten bei 20°. Indem wir beachten, dass V_0 der absoluten Temperatur proportional ist und dieselbe einführen, wird Gleichung (12)

$$(13)\quad E_{II} = \frac{\pi_0 - \pi}{\pi_0} \cdot \frac{mS}{18} \cdot 0{\cdot}867\, T \frac{v}{u+v} ln \frac{p_2}{p_1} \times 10^{-4}\,\text{Volt}.$$

Damit also Gleichung (13) und Gleichung (10) miteinander verträglich sind, muss

$$\frac{\pi_0 - \pi}{\pi_0} \cdot \frac{mS}{18} = 2$$

sein. Die Konstanten der beiden Formeln, 0·867 und 0·860, würden genau einander gleich sein, wenn Wasserdampf bei diesen Temperaturen, wie Herr v. Helmholtz, und Wasserstoff und Sauerstoff, wie ich in der Ableitung der betreffenden Formeln vorausgesetzt haben, sich wie ideale Gase verhielten.

Ersetzen wir $\frac{mS}{18}$ durch $\frac{\nu_2}{\nu_1}$, wo dann $\nu_2 = \frac{S}{18}$ die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels (Wasser), und $\nu_1 = \frac{1}{m}$ diejenige des gelösten Körpers bedeuten, so wird

$$(14)\quad \frac{\pi_0 - \pi}{\pi_0} = 2 \frac{\nu_1}{\nu_2}.$$

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Nun haben zuerst Herr van't Hoff,[1]) später Herr Planck[2]) den Satz durch thermodynamische Betrachtungen abgeleitet, dass die relative Dampfdruckerniedrigung einer verdünnten Lösung gleich der Anzahl Moleküle des gelösten Körpers durch die Anzahl Moleküle des Lösungmittels sei. Nach Gleichung (14) ist nun die relative Dampfdruckerniedrigung bei binären Elektrolyten als gelösten Körpern gleich dem Doppelten dieses Verhältnisses, und dieses stimmt nicht nur mit allen bisherigen direkten Messungen, welchen freilich für eine exakte Prüfung nicht die erforderliche Sicherheit zukommt, sondern auch mit den mittelbaren, die Gefrierpunktserniedrigung[3]) und osmotischen Druck[4]) betreffen, Grössen, welche der Dampfdruckerniedrigung proportional sind. Bekanntlich hat daher Herr Arrhenius die van't Hoffsche Dampfdruckformel dahin interpretiert, dass bei Elektrolyten die Jonen als freie Moleküle zu behandeln sind, und dass auf solche Weise bei binären Elektrolyten der Faktor 2 in die Gleichung eintritt, und der gleiche Anlass war es, welcher Herrn Planck eine Dissociation in verdünnten Lösungen vermuten liess.

Es ist wohl nicht ohne Interesse, dass wir hier auf einem ganz neuen Wege zur van't Hoffschen Dampfdruckformel gelangt sind, und zwar in der Gestalt, wie sie für Elektrolyte zu modifizieren ist und wie sie nach allem Bisherigen den thatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Somit sind folgende Resultate zu verzeichnen: 1) Die völlige Verträglichkeit der obigen Entwickelungen mit der Helmholtzschen Theorie ist dargethan; 2) jene haben sich an der Erfahrung befriedigend bestätigen lassen (Tab. V); 3) die gleichen Messungen liefern der van't Hoffschen Dampfdruckformel, wenn man von der Richtigkeit der Helmholtzschen Theorie ausgeht, eine bessere experimentelle Bestätigung, als es bisher möglich war; 4) nach der van't Hoffschen und Planckschen Deduktion dieser Formel hat sich hier ein dritter, neuer Weg zu ihrer theoretischen Ableitung ergeben.

Die Theorie von Herrn v. Helmholtz hat durch die Untersuchung von Herrn Moser[5]) eine, soweit es die Schwierigkeit der Messungen gestattete, besonders derer der Dampfspannungen, befriedigende Bestätigung erfahren. Neuerdings hat Herr Moser[6]) die Konzentrationsströme von Metallen in ihren Salzen noch wiederholt zum Gegenstande einiger Versuche und Messungen gemacht, sich aber hierbei, vielleicht unbewusst, in einen gewissen Gegensatz zur Helmholtzschen Theorie gesetzt, deren

[1]) van't Hoff: Sv. Vet. Ak. Handlinger **21**, Nr. 17. 1886 und a. a. O. 494. 1887. [2]) M. Planck: Wied. Ann. **32**, 489. 1887. [3]) Arrhenius, diese Zeitschr. **2**, 1888. [4]) van't Hoff und Reicher: l. c. 1889. [5]) J. Moser: Wied. Ann. **14**, 62. 1881. [6]) J. Moser: Wien. Sitzungsber. **92**, 1885.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Verifizierung er sich hatte früher angelegen sein lassen. Die elektromotorischen Kräfte einer Konzentrationskette, deren Konzentrationen um Anode und Kathode sich wie 1 zu 2 verhalten, bezeichnete er als die „elektromotorischen Verdünnungskonstanten". Die Einführung dieser Grösse erscheint, nachdem die Helmholtzsche Theorie bereits vorlag, mindestens zwecklos; denn dass die bezeichneten elektromotorischen Kräfte bei sehr grossen Verdünnungen von dem absoluten Gehalte der beiden Lösungen unabhängig sind, ist eine selbstverständliche Folgerung jener Theorie, und bei grösseren Konzentrationen hört diese Konstanz eben auf. Ferner bemühen Herr Moser und nach ihm Herr Miesler[1]) sich nachzuweisen, dass die „elektromotorischen Verdünnungskonstanten" eine additive Eigenschaft der Jonen seien; dies ist nun ebensowenig der Fall, wie die Überführungszahlen eine additive Eigenschaft sind. Herr Miesler giebt die „elektromotorischen Verdünnungskonstanten" von Silberacetat und Silbernitrat zu 0·0107 und 0·0162 Volt an; inwieweit dieselben thatsächlich von der Konzentration unabhängig und bei welcher Temperatur die Messungen gemacht sind, darüber finde ich keine Angabe. Aus Gleichung (10) berechnen sich obige Grössen für 18° zu 0·0129 und 0·0183 Volt; nach dem Früheren liegt der Schluss nahe, dass nicht, wie man aus der guten Übereinstimmung der von Herrn Miesler[2]) gegebenen Tabelle zu schliessen geneigt wäre, obige Konstanten bis auf 1% bis 2%, sondern nur etwa bis auf 10% bis 20% zuverlässig sind. Auch sonst fordern die erwähnten Publikationen die Kritik im hohen Masse heraus.

10. Potentialdifferenz an der Grenzfläche zweier Elektrolyte.

Zu einem ganz besonders einfachen Falle gelangen wir, wenn wir eine Kette nach dem Schema z. B.

(IV) $$Hg, Hg_2Cl_2, pKCl, pNaCl, Hg_2Cl_2, Hg$$

kombinieren, wo p, der osmotische Partialdruck des Jons, bezüglich dessen die Endelektroden umkehrbar sind, im obigen speziellen Fall des Chlors, den beiden Lösungen gemeinsam sein soll. Verdünnte Lösungen genügen dieser Bedingung, wenn sie gleich konzentriert gewählt werden. Anstatt einer Elektrode mit negativer Lösungstension kann man natürlich auch solche mit positiver Lösungstension kombinieren, und was wir für das Schema IV ableiten, lässt sich ohne weiteres auch auf eine Kette übertragen, deren Pole durch zwei Silberelektroden gebildet werden, die in

[1]) J. Miesler: Wien. Sitzungsber. 95, 1887 und 96, 1887.
[2]) J. Miesler: Wien. Monatshefte 8, 371. 1887.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

zwei gleich konzentrierte, miteinander kommunizierende Silbersalzlösungen eintauchen.

Nach Gleichung (8) beträgt jede von den beiden, an der Grenzfläche der Elektroden wirkenden elektromotorischen Kräfte

$$p_0 ln \frac{p}{P};$$

da nun den beiden Elektroden P gemeinsam ist, werden ihre Potentialdifferenzen gegen die angrenzenden Lösungen vom gleichem Druck p einander gleich; und da diese Potentialdifferenzen ausserdem einander entgegenwirken, so liefern sie keinen Beitrag zur elektromotorischen Kraft der Kette, sondern heben sich einfach auf. Als einzige treibende Kraft bleibt somit diejenige übrig, welche an der Grenzfläche der beiden Lösungen wirksam ist.

Über diese haben wir nun bereits (S. 140) aus dem Superpositionsprinzip geschlossen, dass sie von der (einander gleichen) Konzentration der Lösungen unabhängig ist. Demgemäss gelangen wir zu dem Schlusse, dass es auch die elektromotorische Kraft der in Rede stehenden Ketten sein muss. Dies wurde durch die mit der folgenden Kombination angestellten Messungen bestätigt:

(1) $Hg, Hg_2Cl_2, 0{\cdot}098\,HCl, 0{\cdot}100\,KCl, Hg_2Cl_2, Hg; E = 0{\cdot}0275.$

(2) $Hg, Hg_2Cl_2, 0{\cdot}0098\,HCl, 0{\cdot}010\,KCl, Hg_2Cl_2, Hg; E = 0{\cdot}0276.$

Die Chlorwasserstofflösung wurde aus dem weiter unten angegebenen Grunde ein wenig verdünnter gewählt als die Chlorkaliumlösung. Man sieht, dass bei Änderung der Konzentrationen von 10 zu 1 in den beiden Ketten die elektromotorische Kraft E dieselbe geblieben ist.

Ich habe nun bei 18° die elektromotorischen Kräfte der folgenden Kombinationen bei den daneben stehenden Konzentrationen (g-Molekel pro Liter) in dem Fig. 2 abgezeichneten Apparat gemessen. Als umkehrbare Elektrode diente überall mit Calomel überschüttetes Quecksilber; der zuerst aufgeführte Elektrolyt umspülte den negativen Pol der Kette.

Tab. VI.

Kombination				Elektromotorische Kraft
0·086	HCl	0·1	KCl	0·0215 Volt
0·086	HCl	0·1	$NaCl$	0·0265 „
0·086	HCl	0·1	$LiCl$	0·0299 „
0·1	KCl	0·1	$NaCl$	0·0040 „
0·1	KCl	0·1	$LiCl$	0·0069 „
0·1	$NaCl$	0·1	$LiCl$	0·0027 „

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Wegen der Inkonstanz der Elektroden, welche hier etwas grösser war, wie bei den Konzentrations-, d. h. nur mit Lösungen desselben Elektrolyten kombinierten Elementen, können die Zahlen bis auf 0·001 Volt unsicher sein, trotzdem wiederum jede einzelne Zahl das Mittel aus sehr vielen Einzelmessungen ist.

Die Konzentration der HCl-Lösung wurde aus dem Grunde kleiner gewählt, als die der Salze, um dem Umstande Rechnung zu tragen, dass bei gleicher Konzentration die starken Säuren ein wenig mehr dissociiert sind als die Neutralsalze; wenigstens lehrt dies der Gang des Leitungsvermögens mit zunehmender Verdünnung. In einer 0·086 normalen KCl-Lösung ist der osmotische Partialdruck des Chlors etwa so gross wie derjenige in einer 0·1 normalen KCl-Lösung.

Wenn obige Zahlen wirklich, wie es die Theorie verlangt, die Potentialdifferenz zwischen Lösungen gleichen Partialdrucks der Jonen darstellen, so haben wir auch hier eine innige Beziehung zur Beweglichkeit der Jonen zu erwarten. In der That ist eine solche auf den ersten Blick aufzufinden. In den links stehenden Elektrolyten der Tab. VI hat überall das Kation die grössere Beweglichkeit als in den rechts stehenden, und dieser Umstand ist offenbar für die Richtung des von den Ketten gelieferten Stromes massgebend, welcher überall die Kombination von links nach rechts durchfloss. Sodann ist die elektromotorische Kraft um so grösser, je mehr die Beweglichkeit der beiden Kationen sich unterscheidet. Zwischen $NaCl$ und $LiCl$ besteht die kleinste, zwischen HCl und $LiCl$ die grösste Potentialdifferenz, weil Na nur sehr wenig, H aber ausserordentlich das Li an Beweglichkeit übertrifft, und nach diesem Gesichtspunkte reihen sich die übrigen Kombinationen zwischen diesen beiden Extremen ein.

Ohne hier[1]) die Verhältnisse rechnerisch verfolgen zu wollen, sei angedeutet, wie sich diese Beziehung zwischen Potentialdifferenz und Beweglichkeit ohne weiteres begreifen lässt. Wenn man z. B. eine gleich konzentrierte Chlorkalium- und Chlorlithiumlösung miteinander in Berührung bringt, so werden vermöge der grösseren Beweglichkeit des K mehr K-Jonen in die $LiCl$-Lösung im Augenblick der ersten Berührung hineindiffundieren, als umgekehrt. Dies bedingt aber sofort eine $+$ Ladung der $LiCl$- und eine $-$ Ladung der KCl-Lösung, wodurch unter geeigneten Umständen, wie ich sie bei den beschriebenen Ketten realisiert habe, ein galvanischer Strom von der $-$ zur $+$ geladenen Lösung erzeugt wird.

[1]) Implizite ist dies bereits in meinen Formeln der gemischten Diffusion geschehen.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Die Wirkungsweise dieser „Diffusionsketten“ scheint mir nicht nur wegen der darin liegenden Einfachheit, dass ihr Strom nur durch eine Komponente der elektromotorischen Kraft geliefert wird, sondern auch insofern ganz besondere Eigentümlichkeiten zu bieten, als der in ihnen enthaltene Energievorrat in ganz besonderer Weise aufgespeichert ist. Die Arbeit, welche die Kette zu leisten vermag, wird nämlich durch eine Verwandlung geliefert, welche darin besteht, dass zwei Lösungen sich mischen, in der Weise jedoch, dass hierbei keine Druckänderungen auftreten, ganz ebenso, wie man aus der Diffusion zweier Gase ineinander Arbeit gewinnen kann, ohne dass Druckdifferenzen entstehen. Wenn wir also eine Maschine suchen, deren Wirkungsweise mit der obiger Ketten zu vergleichen ist, so werden wir auf die von Herrn Boltzmann[1]) zu dem Zweck ersonnenen Prozesse hingewiesen, um die bei der Diffusion zweier Gase unter gleichem Druck in maximo zu gewinnende Arbeit zu erhalten. Hierdurch ist wohl auch die soeben gebrauchte Bezeichnungsweise „Diffusionsketten“ gerechtfertigt.

Auch den Fall zu behandeln, wo die beiden Lösungen verschiedene Konzentration besitzen, bietet keine Schwierigkeit, wie an einem Beispiele gezeigt werden soll. Ich kombinierte folgende Kette, in welcher der Strom von links nach rechts floss:

$$Hg\,,\ Hg_2Cl_2\,,\ 0{\cdot}103\ HCl\,,\ 0{\cdot}0091\ HCl\,,\ 0{\cdot}0091\ KCl\,,\ Hg_2Cl_2\,,\ Hg$$
$$E = 0{\cdot}118 \text{ Volt bei } 18^0.$$

Ausschaltung der Lösung $0{\cdot}0091\ HCl$ drückte die elektromotorische Kraft der Kette um etwa 6 % herunter, wie nebenbei bemerkt sei.

Andererseits können wir die elektromotorische Kraft obiger Kette aus der Summe ihrer Komponenten in folgender Weise berechnen:

1) Differenz der beiden an der Grenzfläche der Elektroden wirkenden Kräfte $0{\cdot}860\ T ln \frac{0{\cdot}103}{0{\cdot}0091} \times 10^{-4} = 0{\cdot}0613$ Volt

2) im Innern (längs des Konzentrationsgefälles) der HCl-Lösung wirkende Kraft $0{\cdot}860\ T \frac{u-v}{u+v} ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4}$, wo für $\frac{p_1}{p_2}$ das Verhältnis der Leitungsvermögen der beiden Lösungen vom Gehalte $0{\cdot}103$ und $0{\cdot}0091$ einzusetzen ist, $= 0{\cdot}0394$ Volt

3) die an der Grenzfläche der gleich konzentrierten (sehr verdünnten und daher vom gleichen Partial-

[1]) L. Boltzmann: Wien. Sitzungsber. 78, 1878.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

druck der Jonen) KCl- und HCl-Lösungen wirkende Kraft, die der Tab. VI zu entnehmen ist, $= 0{\cdot}0215$ Volt

Summa $0{\cdot}1222$ Volt.

Da die drei Einzelkräfte in der gleichen Richtung wirken, nämlich sämtlich in der Kette einen von links nach rechts fliessenden Strom zu erzeugen suchen, so addieren sie sich; in der That stimmt denn auch die berechnete Summe mit der direkt beobachteten Gesammtkraft $0{\cdot}118$ den Umständen nach durchaus befriedigend überein.

11. Elektrolytische Thermoketten; Theorie und Messungen.

Während bei den bisher betrachteten Ketten die Energie durch Vorgänge, wie Mischung verschieden konzentrierter oder verschieden zusammengesetzter Lösungen geliefert wurde, wollen wir uns jetzt den aus Elektrolyten und umkehrbaren Elektroden kombinierten Thermoelementen zuwenden, bei denen sich thermische Energie in elektrische umsetzt.

Was nun zunächst die im Innern verschieden temperierter Lösungen (längs des Wärmegefälles) auftretenden elektromotorischen Kräfte anlangt, so erkennt man leicht, dass dieselben im Allgemeinen nicht Null sein werden, sondern dass ähnlich, wie zwischen zwei verschieden konzentrierten, so auch zwischen zwei verschieden temperierten Lösungen eines Elektrolyten im Allgemeinen eine Potentialdifferenz sich ausbilden wird. Ohne den Versuch ihrer Berechnung zu machen, begnügen wir uns mit dem aus dem Superpositionsprinzip sich unmittelbar ergebenden Schluss, dass dieselbe bei einem idealen Elektrolyten von der Konzentration des letzteren unabhäng sein wird.

Betrachten wir nun eine Thermokette nach folgendem Schema:

(V) Lösung vom Gehalt μ_1, Lösung vom Gehalt μ_2, Lösung vom Gehalt μ_1,
T_1 T_2

welche also aus der Lösung desselben Elektrolyten, aber in zwei verschiedenen Konzentrationen, zusammengesetzt ist und an den beiden Berührungsstellen des Paares („Lötstellen") die Temperaturen T_1 und T_2 besitzt. Der osmotische Druck p einer idealen Lösung lässt sich nach van't Hoff in der Form

$$p = a\mu T$$

darstellen, wo μ der Gehalt derselben (wie immer ausgedrückt in g-Äquivalenten pro Liter) und T ihre Temperatur bezeichnet; a ist eine Konstante. Streng genommen ändert sich wegen der Ausdehnung des Wassers bekanntlich auch der Gehalt einer Lösung mit der Temperatur, doch wollen wir diese unbedeutende Korrektion hier ausser acht lassen.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Die im Innern der beiden Lösungen des Schema (V) wirkenden Kräfte sind nach dem soeben ausgesprochenen Satze von der Konzentration unabhängig; da sie ausserdem einander entgegengerichtet sind, so heben sie sich auf und liefern keinen Beitrag zur Gesamtkraft der Kette. Es bleiben also von den vier elektromotorischen Kräften, die man im Allgemeinen in jeder Thermokette als wirksam anzusetzen hat, nur noch die beiden übrig, welche ihren Sitz an den beiden „Lötstellen" haben, und diese lassen sich unmittelbar nach der Gleichung (3) niederschreiben:

$$E_V = 0{\cdot}860\left[T_1\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} ln\frac{a\,T_1 u_1}{a\,T_1 u_2} - T_2\frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} ln\frac{a\,T_1 u_1}{a\,T_2 u_2}\right] \times 10^{-4}$$

$$(15) \qquad E_V = 0{\cdot}860\left[T_1\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - T_2\frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}\right] ln\frac{u_1}{u_2} \times 10^{-4}\ \text{Volt.}$$

u_1, v_1, u_2, v_2 sind die Beweglichkeiten von Kation und Anion bei T_1 und T_2. Gleichung (15) erlaubt uns also, die elektromotorische Kraft der nach Schema (V) kombinierten Thermoketten im absoluten Masse zu berechnen. Bevor man an eine genaue Prüfung dieser Beziehung gehen kann, ist eine Untersuchung über die Änderung der Überführungszahlen mit der Temperatur notwendig, worüber bisher nur wenige Messungen vorliegen; doch sei erwähnt, dass einige von mir an Säuren angestellte vorläufige Versuche, bei denen übrigens nicht unbedeutende experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren, den obigen Entwicklungen günstige Resultate ergeben haben.

Auch die elektromotorische Kraft einer Thermokette, welche entsteht, wenn zwei gleichartige umkehrbare Elektroden in die verschieden temperierten, miteinander kommunizierenden Lösungen desselben Elektrolyten eintauchen, also z. B. dem Schema

$$(VI) \qquad \underset{T_1}{Hg, Hg_2Cl_2, HCl\,\mu,} \quad \underset{T_2}{Hg_2Cl_2, Hg}$$

entspricht, lässt sich leicht berechnen. Die elektrolytische Lösungstension der Elektrode betrage bei den Temperaturen T_1 und T_2 P_1' und P_2'; der osmotische Druck des Jons, bezüglich dessen die Elektrode umkehrbar ist, kann wieder wie oben $a\mu T_1$ und $a\mu T_2$ gesetzt werden, wo die beiden Werte für die Umgebungen der beiden Elektroden gelten. Dann lässt sich, indem wir nach Gleichung (8) die einander entgegenwirkenden Potentialdifferenzen der beiden Elektroden gegen die Lösung einführen und mit ε die im Innern der verschieden temperierten Lösung wirkende Kraft bezeichnen, die Klemmspannung an den Polen der Kette durch einen Ausdruck von folgender Form darstellen:

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

$$E_{VI} = \varepsilon + 0{\cdot}860\left(T_1 ln \frac{a\mu T_1}{P_1'} - T_2 ln \frac{a\mu T_2}{P_2'}\right) \times 10^{-4}.$$

Dies giebt umgeformt:

(16) $$E_{VI} = \varepsilon + 0{\cdot}860(T_2 ln P_2' - T_1 ln P_1') \times 10^{-4} + 0{\cdot}860(T_1 ln a\mu T_1 - T_2 ln a\mu T_2) \times 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Von den drei Summanden, in welche obiger Ausdruck die elektromotorische Kraft der Ketten nach dem Schema (VI) zerlegt, sind die beiden ersten Glieder von der Konzentration μ unabhängig und vorläufig wegen Unkenntnis der Grössen ε, P_1' und P_2' nicht zu berechnen; im dritten, von der Konzentration abhängigen Gliede hingegen sind keine unbekannten Faktoren enthalten. Schalten wir daher zwei nach dem Schema (VI), mit den Konzentrationen μ_1 und μ_2 zusammengesetzte Ketten gegeneinander, wodurch also eine Kette z. B. nach dem Schema

(VII) $$\underset{T_1}{Hg}, \underset{T_1}{Hg_2Cl_2}, \underset{T_2}{HCl\,\mu_1}, \underset{T_2}{Hg_2Cl_2}, \underset{T_2}{Hg}, \underset{T_2}{Hg_2Cl_2}, \underset{T_2}{HCl\,\mu_2}, \underset{T_1}{Hg_2Cl_2}, \underset{T_1}{Hg}$$

entsteht, so heben sich die von der Konzentration unabhängigen Glieder heraus, und wir erhalten einfach die elektromotorische Kraft dieser Kombination zu

(17) $$E_{VII} = 0{\cdot}860(T_1 - T_2) ln \frac{\mu_1}{\mu_2} \times 10^{-4} \text{ Volt},$$

also in lauter bekannten Grössen ausgedrückt.

Dies Resultat lässt sich übrigens auch direkt ableiten, wenn wir die Arbeit berechnen, um die Elektrizitätsmenge + 1 durch die Kette zu transportieren. Dieselbe besteht bei der Kombination VII z. B. darin, dass bei der Temperatur T_1 die mit der Elektrizitätsmenge 1 verbundene Quantität Chlor aus dem μ_1 unter den μ_2 entsprechenden Druck gelangt, während gleichzeitig bei der Temperatur T_2 dieselbe Menge umgekehrt aus dem μ_2 unter den μ_1 entsprechenden Druck gebracht wird. Die Differenz dieser Arbeiten, welche sich nach den Entwicklungen von S. 137 unmittelbar ergiebt, liefert dann sofort den Ausdruck (17).

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass in der gleichen Weise auch die bei Anwendung von Elektroden erster Gattung, also z. B. nach dem Schema

$$\underset{T_1}{Ag}, \underset{T_2}{AgNO_3\,\mu}, Ag$$

kombinierten Elemente zu behandeln sind; ich habe die Entwicklungen für die Elektroden zweiter Gattung durchgeführt, weil sämtliche Messungen mit diesen angestellt wurden, als deren Metall natürlich wieder Quecksilber gewählt wurde.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Hierzu diente der in Fig. 3 in $\frac{1}{4}$ natürlicher Grösse gezeichnete Apparat, welcher den zu untersuchenden Elektrolyten enthielt, und dessen Vertikalröhren durch Eintauchen in grosse Wasserbäder auf die gewünschten Temperaturen gebracht und längere Zeit darauf erhalten wurden, um die an den Elektroden auftretenden Schwankungen möglichst durch in regelmässigen Zeitintervallen angestellte Messungen der elektromotorischen Kraft zu eliminieren. Dieser Apparat realisiert also die Kombination VI; natürlich wurden immer gleichzeitig mehrere Apparate, mit dem gleichen Elektrolyten, aber in verschiedenen Konzentrationen beschickt, der Messung unterworfen; denn die Änderung der elektromotorischen Kraft dieser Ketten mit der Konzentration ist es ja, welche Gleichung (17) zu berechnen gestattet. In den folgenden Tabellen befinden sich die mit dem darüberstehenden Elektrolyten erhaltenen Resultate; μ bedeutet die Konzentration, t_2 und t_1 die Temperaturen der beiden Elektroden des Apparats Fig. 3 in Celsiusgraden. Zur Prüfung der Formel (17) sind immer je zwei bei dem gleichen Temperaturintervall angestellte Messungen in der Weise kombiniert, dass die Differenz der elektromotorischen Kräfte $E_2 - E_1$ durch $(t_2 - t_1) ln \frac{\mu_1}{\mu_2}$ dividiert wurde, wo $t_2 - t_1$ das gemeinschaftliche Temperaturintervall ($= T_2 - T_1$) und μ_1 und μ_2 die zu E_1 und E_2 zugehörigen Konzentrationen bedeuten. Wenn die hier gegebene Theorie richtig ist, so müssen wir laut Gleichung (17) so zur elektrolytischen Gaskonstante $0{\cdot}860 \times 10^{-4}$ gelangen.

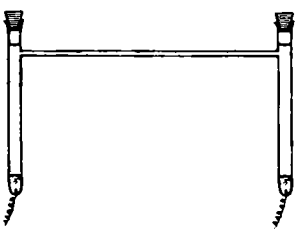


Fig. 3.

Der Strom floss in der Lösung stets von der kälteren zur wärmeren Elektrode; wir haben hieraus zu schliessen, dass die elektrolytische Lösungstension der *Hg*-Elektroden mit der Temperatur steigt. Dies Resultat stimmt sehr gut mit unseren Anschauungen, da ja die Dampfspannungen stets und die Löslichkeit in der Regel mit der Temperatur zunimmt.

Tab. VII.

Chlorwasserstoff.

Depolarisator: Hg_2Cl_2

μ_1	μ_2	$t_2 - t_1$	E_1	E_2	$\frac{E_2 - E_1}{(t_2 - t_1) ln \frac{\mu_1}{\mu_2}}$
0·2	0·1	30 — 0°	0·0104	0·0132	$1{\cdot}3 \times 10^{-4}$

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Depolarisator: Hg_2Cl_2			$\frac{E_2 - E_1}{(t_2 - t_1) ln \frac{\mu_1}{\mu_2}}$
$\mu_1 = 0{\cdot}2$	$t_2 - t_1 = 22 - 8^0$	$E_1 = 0{\cdot}0050$	$0{\cdot}83 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}01$		$E_2 = 0{\cdot}0085$	
$\mu_1 = 0{\cdot}1$	$t_2 - t_1 = 30 - 0^0$	$E_1 = 0{\cdot}0132$	$0{\cdot}69 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}01$		$E_2 = 0{\cdot}0179$	
$\mu_1 = 0{\cdot}1$	$t_2 - t_1 = 24 - 5^0$	$E_1 = 0{\cdot}0082$	$0{\cdot}76 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}01$		$E_2 = 0{\cdot}0115$	
			Mittel: $0{\cdot}89 \times 10^{-4}$

Tab. VIII.

Natron.

Depolarisator: HgO			$\frac{E_2 - E_1}{(t_2 - t_1) ln \frac{\mu_1}{\mu_2}}$
$\mu_1 = 0{\cdot}24$	$t_2 - t_1 = 37 - 0^0$	$E_1 = 0{\cdot}0154$	$0{\cdot}91 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}06$		$E_2 = 0{\cdot}0192$	
$\mu_1 = 0{\cdot}24$	$t_2 - t_1 = 22 - 5^0$	$E_1 = 0{\cdot}0072$	$0{\cdot}58 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}015$		$E_2 = 0{\cdot}0099$	
$\mu_1 = 0{\cdot}06$	$t_2 - t_1 = 37 - 0^0$	$E_1 = 0{\cdot}0192$	$0{\cdot}60 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}015$		$E_2 = 0{\cdot}0223$	
			Mittel: $0{\cdot}70 \times 10^{-4}$

Tab. IX.

Chlorlithium.

Depolarisator: Hg_2Cl_2			$\frac{E_2 - E_1}{(t_2 - t_1) ln \frac{\mu_1}{\mu_2}}$
$\mu_1 = 0{\cdot}1$	$t_2 - t_1 = 30 - 0^0$	$E_1 = 0{\cdot}0195$	$0{\cdot}86 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}01$		$E_2 = 0{\cdot}0254$	
$\mu_1 = 0{\cdot}1$	$t_2 - t_1 = 22 - 8^0$	$E_1 = 0{\cdot}0094$	$0{\cdot}99 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}01$		$E_2 = 0{\cdot}0126$	
			Mittel: $0{\cdot}92 \times 10^{-4}$

Aus diesen Zahlen ergiebt sich zunächst unzweifelhaft, dass im Sinne der Theorie die thermoelektrische Kraft dieser Ketten mit der Verdünnung zunimmt. Aber auch quantitativ ist die Grösse dieser Zunahme so

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

gut, wie nur möglich, mit den Formeln im Einklang. Die letzte Stelle der in den Tabellen verzeichneten elektromotorischen Kräfte ist gänzlich unsicher; wenn auch jede einzelne Zahl das Mittel aus zahlreichen Messungen ist, so waren die zufälligen Schwankungen der Elektroden doch zu gross, um die gesuchte Grösse bis auf $\frac{1}{1000}$ Volt bestimmen zu können. Dementsprechend muss die Konstanz des Ausdrucks $\frac{E_2 - E_1}{(t_2 - t_1) ln \frac{\mu_1}{\mu_2}}$ als eine den Umständen nach befriedigende angesehen werden, besonders wenn man erwägt, dass so verschiedene Körper, wie HCl, $NaOH$, $LiCl$ untersucht wurden; das Generalmittel $0{\cdot}84 \times 10^{-4}$ kommt sogar der elektrolytischen Gaskonstante $0{\cdot}86 \times 10^{-4}$ sehr nahe, und nähert sich ihr noch mehr, wenn man sich erinnert, dass, wie schon mehrfach erwähnt, wegen der nicht vollständigen Dissociation $ln \frac{\mu_1}{\mu_2}$ um etwa 3% bis 4% zu verkleinern ist, wodurch der experimentell gefundene Mittelwert sich auf $0{\cdot}87 \times 10^{-4}$ erhöht.

Auch einige am Chlorkalium und Chlornatrium angestellte Messungen lehrten wenigstens das eine deutlich, dass die thermoelektrische Kraft mit der Verdünnung zunahm, doch waren die Unsicherheiten der Messungen wegen Inkonstanz der Elektroden zu gross, um diese Zunahme quantitativ verfolgen zu können. Die Werte für $\frac{E_2 - E_1}{(t_2 - t_1)\, ln \frac{\mu_1}{\mu_2}}$ schwankten in ganz regelloser Weise von 0·4 bis $1{\cdot}4 \times 10^{-4}$. Für E seien daher nur folgende Zahlen angeführt:

Tab. X.

$NaCl$	$\mu = 0{\cdot}1$;	$t_2 - t_1 = 30 - 0°$;	$E = 0{\cdot}0126$
„	„	$t_2 - t_1 = 25 - 5°$;	$E = 0{\cdot}0075$
KCl	$\mu = 0{\cdot}1$;	$t_2 - t_1 = 30 - 0°$;	$E = 0{\cdot}021$
„	„	$t_2 - t_1 = 22 - 8°$;	$E = 0{\cdot}0094$

Als Depolarisator diente Hg_2Cl_2.

Nachdem es sich so als möglich herausgestellt hat, die elektromotorische Kraft einer Thermokette, wenigstens in einem besonders einfachen Falle, aus den Gasgesetzen abzuleiten, sind wir in die Lage versetzt, uns an diesem Falle bis ins einzelne Klarheit darüber zu verschaffen, in welcher Weise die thermische Energie sich in elektrische umsetzt. Es bietet durchaus keine Schwierigkeiten, die Theorie dieser Thermoketten dahin zu erweitern, dass man auch die Peltier- bezw. Thomson-Effekte aus

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

den Gasgesetzen herleitet und die gegenseitigen Beziehungen zwischen den Phänomenen der Thermoelektrizität wenigstens für einige Fälle darlegt. Hiermit wird dann gleichzeitig ein Prüfstein für die bisherigen Theorien der Thermoelektrizität gewonnen, die, wenn auch für metallische Leiter aufgestellt, so doch auch auf obige Ketten teilweise Anwendung erfahren müssen. Am andern Orte hoffe ich darauf zurückzukommen.

Über aus umkehrbaren Elektroden erster Gattung kombinierte elektrolytische Thermoelemente liegen Beobachtungen von Wild, Lindig, Pacinotti, Bouty und besonders von Herrn Ebeling[1]) und neuerdings von Herrn Brander[2]) vor, die sämtlich Zink in Zink-, oder Kupfer in Kupfersalzen betreffen. Bei einer Berechnung derselben ist zu beachten, dass wegen der Zweiwertigkeit dieser Metalle der Druck in einem Raume, welcher die an letztere gebundene Elektrizitätsmenge 1 enthält, nur die Hälfte von dem beträgt, welcher im gleichen Raume vorhanden wäre, wenn diese Metalle durch einwertige ersetzt werden. Übrigens wird die Behandlung dieser Ketten dadurch erschwert, dass die Salze jener Metalle selbst in sehr verdünnten Lösungen weit entfernt sind, sich im Zustande von idealen Elektrolyten zu befinden.

Was nun schliesslich die Wirkungsweise der elektrolytischen Thermoketten anlangt, so mögen folgende Vergleiche dieselbe veranschaulichen. Bei den nach Schema (V) und (VII) kombinierten Elementen durchläuft der gelöste Körper einen Kreisprozess; so gelangt bei der nach Schema (VII) zusammengesetzten Kette das Chlor zunächst auf einem hier noch nicht näher erörterten Wege aus dem Druck $a\mu_1 T_1$ und der Temperatur T_1 unter den Druck $a\mu_1 T_2$ und die Temperatur T_2; sodann wird es isotherm von dem Druck $a\mu_1 T_2$ auf denjenigen $a\mu_2 T_2$ gebracht, gelangt hierauf auf demselben Wege, wie vorhin, bezüglich Druck und Temperatur bezw. von $a\mu_2 T_2$ auf $a\mu_2 T_1$ und von T_2 auf T_1, um dann schliesslich isotherm zum Druck $a\mu_1 T_1$ und somit zum Anfangszustande zurückzukehren. Bei diesem Kreisprozess wird nun in Gestalt elektrischer eine gewisse äussere Arbeit geleistet; es leuchtet so ein, dass diese Elemente in ihrer Wirksamkeit mit den Gas-(Heisluft-)maschinen zu vergleichen sind, und wie bei diesen Maschinen es gleichgültig ist, was für ein ideales Gas man dem Kreisprozesse unterwirft, so war die elektromotorische Kraft jener Ketten davon unabhängig, mit welchem idealen Elektrolyten man sie beschickte.

Was ferner die nach dem Schema (VI) kombinierten Elemente an-

[1]) Ebeling: Wied. Ann. **31**, 530. 1887.
[2]) Brander: Akad. Abhandl. Helsingfors 1888.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

langt, so liegt auch hier der Vergleich auf der Hand. Indem die Temperaturdifferenz der Elektroden eine Verschiedenheit der Lösungstensionen zur Folge hat, wird das Anion aus der einen Elektrode in die Lösung hineingetrieben, während es an der andern sich niederschlägt; auf diese Weise kommt eine zur mechanischen Arbeit verwendbare Elektrizitätsbewegung zu stande, ganz ebenso, wie der Kolben einer Dampfmaschine durch die Spannungsdifferenz getrieben wird, welche zwischen dem mit warmen und dem mit kalten Wasser in Berührung befindlichen Dampfe besteht.

12. Über galvanische Elemente.

Durch Kombination zweier verschiedenartiger umkehrbarer Elektroden erhält man ein galvanisches Element; wir werden demnach zwei wesentlich verschiedene Arten galvanischer Elemente erhalten, je nachdem dieselben nämlich mit Anwendung umkehrbarer Elektroden derselben oder verschiedener Gattungen kombiniert sind.

Zum ersten Typus umkehrbarer Elemente (welche also auf den Anfangszustand zurückkehren, wenn man einmal eine Elektrizitätsmenge in der einen, hierauf dieselbe Elektrizitätsmenge in der entgegengesetzten Richtung hindurchschickt) gehören das Clarksche Normalelement, sowie das Helmholtzsche Calomelelement. Bezeichnet p und p' den Druck des Kations und Anions in der Lösung des Elementes, P und P' die dazu gehörige positive bezw. negative elektrolytische Lösungstension, so lässt sich die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes durch einen Ausdruck von der Form

$$E = \frac{p_0}{w} \ln \frac{P}{p} + \frac{p_0}{w'} \ln \frac{P'}{p'} + A \tag{18}$$

darstellen, wo w und w' die Wertigkeiten des Kations und Anions bedeuten (für $Ag = 1$, $Cu = 2$, $Cl = 1$, $SO_4 = 2$ etc.). Das Zusatzglied A soll einer etwaigen elektromotorischen Wirksamkeit der Berührungsfläche der beiden Elektrodenmetalle Rechnung tragen. Wahrscheinlich ist dieselbe Null oder wenigstens sehr klein, wie es von Herrn G. Wiedemann[1]) schon vor längerer Zeit und auch neuerdings mehrfach angenommen worden ist.

Bekanntlich fliesst bei den vorher erwähnten Elementen der Strom im Element vom Zink zum Quecksilber, welches auch die Konzentration der Lösung sei. Gleichung (18) lehrt uns, dass man dadurch, dass man p und p' genügend klein macht, E unter allen Umständen einen posi-

[1]) G. Wiedemann: Elektrizität l. c.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

tiven Wert verschaffen kann, dass also in allen Elementen des ersten Typus bei hinreichend kleinen Konzentrationen der Strom die oben bezeichnete Richtung, nämlich von der Elektrode mit positiver zu der mit negativer Tension haben muss. Diese Folgerung ist demnach mit der Erfahrung in Übereinstimmung. Ja man kann sogar durch sehr weitgehende Verkleinerung von p und p', d. h. durch sehr grosse Verdünnung der Lösung dem Elemente eine beliebig grosse elektromotorische Kraft verleihen. Thatsächlich beobachtete auch Herr A. Wright,[1]) dass die elektromotorische Kraft des Clark-Elementes um so grösser, je verdünnter die Zinkvitriollösung ist, und Herr v. Helmholtz hat durch seine Untersuchungen am Calomelelement nachgewiesen, dass durch Verdünnung der Zinkchloridlösung die Kraft des Elementes beliebig gesteigert werden kann.

Im letzteren Elemente ist $w = 2$ und $w' = 1$; bezeichnet p den Druck der Zinkionen, so beträgt derjenige des Chlors $2p$, und in verdünnten Lösungen ist derselbe der Konzentration μ proportional. Führen wir dies in Gleichung (18) ein, so erhalten wir für die elektromotorische Kraft des Calomelelementes

$$E = \frac{p_0}{2} ln \frac{P}{p} + p_0 ln \frac{P'}{2p} + A.$$

Schalten wir zwei derartige Elemente mit den Konzentrationen μ_1 und μ_2 gegeneinander, so wird die elektromotorische Kraft dieses Systems einfach

$$E_1 - E_2 = \frac{3}{2} p_0 ln \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

und wird so der Berechnung im absoluten Mass aus den Gasgesetzen zugänglich.

Bekanntlich ist die gleiche Grösse mittelst eines thermodynamischen Kreisprozesses von Herrn v. Helmholtz[2]) berechnet worden; vergleicht man seine für verdünnte Lösungen vereinfachte Formel mit der obigen, so gelangt man natürlich wiederum zur van't Hoffschen Dampfdruckformel, welche hier, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, in der Form

$$\frac{\pi_0 - \pi}{\pi_0} = 3 \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

erscheint; dies rührt daher, dass eine Zinkchloridmolekel in verdünnter Lösung in die drei Jonen Zn, Cl, Cl zerfällt. Da Herr v. Helmholtz seine Formel an der Erfahrung sehr gut bestätigt gefunden hat, so ergiebt sich, dass auch hier unsere Betrachtungen zu richtigen Resultaten führen.

[1]) Wiedemann: Elektrizität 4, II. 1261. 1885.

[2]) v. Helmholtz, Berl. Sitzungsber. v. 2. Februar und 27. Juli 1882.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Ganz anders verhalten sich die nach dem zweiten Typus kombinierten Elemente, welche durch zwei Elektroden derselben Gattung gebildet werden. Hier sind sofort zwei Unterarten zu unterscheiden, je nachdem die Elektroden der ersten oder der zweiten Gattung angehören. Von der zweiten Unterart ist, soviel mir bekannt, kein Element in Gebrauch gekommen; ich habe ein derartiges nach dem Schema

(VIII) $$Hg,\ Hg_2Cl_2,\ HCl,\ AgCl,\ Ag$$

kombiniert; wenn wir die Lösungstension, welche den beiden Elektroden bezüglich des Anions Cl zukommt, mit P_1' und P_2' bezeichnen, so beträgt die elektromotorische Kraft des Schemas (VIII)

$$E_{VIII} = p_0 \ln \frac{P_2'}{P_1'} + A,$$

indem der Partialdruck des Chlors sich heraushebt; E_{VIII} ist somit von der Konzentration unabhängig. Die Kraft dieses Elementes war sehr klein; die eben gezogene Folgerung der Theorie fand ich bestätigt.

Die Elemente der ersten Unterart, zwei Metalle in ihren Lösungen, haben ihren klassischen Vertreter im Daniellelement gefunden, in welchem Zink und Kupfer in ihren Sulfaten als Elektroden der ersten Gattung fungieren. Es sei hier kurz die Theorie dieses Elementes soweit gegeben, als sie sich an der Erfahrung hat prüfen lassen.

Es sollen P_1 und P_2 die elektrolytischen Lösungstensionen des Zinks und Kupfers bezeichnen, und p_1 und p_2 den Druck der Jonen dieser Metalle in den beiden Sulfatlösungen. Ausser einer etwaigen Potentialdifferenz der beiden Metalle gegeneinander, welche an der Berührungsfläche derselben ihren Sitz hat und wieder mit A bezeichnet werden möge, haben wir an den drei Berührungsflächen der beiden Elektroden mit den Lösungen und der beiden Lösungen miteinander drei wirksame elektromotorische Kräfte anzusetzen. Die letztere ergiebt sich, wenigstens annähernd, leicht in folgender Weise. Zink- und Kupferionen wandern sehr nahe gleich schnell, und ausserdem sind die Sulfate der beiden Metalle im sehr nahe gleichen Dissociationszustande, was beides daraus folgt, dass nach Herrn Kohlrauschs Messungen[1]) äquivalente Lösungen sehr nahe gleiches Leitungsvermögen besitzen. Unter diesen Umständen können wir zur Berechnung der zwischen zwei Lösungen dieser Salze herrschenden Potentialdifferenz Gleichung (1) benutzen, d. h. bei der Berechnung so verfahren, als ob wir an Stelle des Systems $p_1 ZnSO_4 \mid p_2 CuSO_4$ ein System $p_1 CuSO_4 \mid p_2 CuSO_4$ oder $p_1 ZnSO_4 \mid p_2 ZnSO_4$ hätten, wo natürlich p_1 und

[1]) F. Kohlrausch: l. c. 196. 1885.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

p_2 nicht nur, wie oben erwähnt, den Druck der *Zn*- resp. *Cu*-Jonen, sondern auch gleichzeitig den der SO_4-Jonen in den beiden Lösungen bezeichnet. Dass diese Berechnungsweise erlaubt ist, lehrt nicht allein die Theorie, es bestätigt dies auch sehr deutlich folgender, von Wright und Thompson[1]) angegebener Versuch: die Potentialdifferenz zwischen zwei in Zinkvitriol von verschiedener Konzentration eingesenkten Zinkplatten war gleich, ob die Lösungen sich direkt mischten oder durch Kupfersulfatlösungen von gleicher Stärke verbunden waren.

Indem wir die beiden an den Grenzflächen der Elektroden wirkenden elektromotorischen Kräfte nach Gleichung (6) einführen, dabei aber beachten, dass wegen der Zweiwertigkeit des Zinks und Kupfers der Faktor $\frac{1}{2}$ eintritt, finden wir die Klemmspannung eines Daniellelementes zu

$$E = \frac{p_0}{2}\left(ln\frac{P_1 p_2}{P_2 p_1} + \frac{u-v}{u+v} ln\frac{p_1}{p_2}\right) + A. \tag{19}$$

u bedeutet die gemeinsame Beweglichkeit der *Cu*- und *Zn*-Jonen, v diejenige des gemeinsamen Jons SO_4 der beiden Lösungen.

Wenn $p_2 = p_1 = p$, d. h. die beiden Lösungen gleichmolekular gemacht werden, fällt aus Gleichung (19) p heraus, d. h. es wird E von der für beide Lösungen gleichen Konzentration unabhängig. In der That fanden die Herren Wright und Thompson,[2]) dass die elektromotorische Kraft der Daniellschen Kette bei Lösungen von gleichem Molekulargehalt an Salz mit der Konzentration sich nicht ändern. Und später beobachtete Herr Wright[3]) allein, dass, wenn bei Lösungen von Zink- und Kupfersulfat, je von gleichem spezifischen Gewicht, sich dieses von 1·0065 bis 1·175 ändert, dann die Variation der elektromotorischen Kraft des *Zn*-*Cu*-Elementes nur + 0·001 beträgt. Da Lösungen dieser beiden Salze gleichmolekular sind, wenn sie gleiche Dichte besitzen, so bietet jene Beobachtung eine äusserst genaue Bestätigung der theoretischen Schlussfolge.

Bekanntlich bildet bei allen Konzentrationsverhältnissen der Lösungen *Zn* stets den negativen Pol der Kette; wir haben demnach diesem Metall eine viel grössere Lösungstension zuzuschreiben, als dem Kupfer. Vergrössern wir nun in Gleichung (19) p_1, so wird E kleiner; vergrössern wir p_2, so nimmt es zu. Denn das von der Konzentration abhängige Glied hat die Form:

$$p_0 \frac{v}{u+v} ln\frac{p_2}{p_1}.$$

[1]) Wiedemann: Elektrizität **4**, II. 1255. 1885.
[2]) Wiedemann: l. c.
[3]) Wiedemann: l. c. 1258. 1885.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

Es muss hiernach die elektromotorische Kraft der Daniellschen Kette abnehmen, wenn man die Zinklösung, und zunehmen, wenn man die Kupferlösung konzentrierter macht. Auch dies Resultat haben Wright und Thompson, sowie Wright allein[1]) erhalten; auch hier bewährt sich unsere Betrachtungsweise auf das schlagendste.

Suchen wir schliesslich noch die Wirkungsweise der galvanischen Elemente durch einen Vergleich zu veranschaulichen, so dürfte folgende Maschine ein genähertes Bild davon geben. In einem Reservoir befinde sich flüssige Kohlensäure, in einem zweiten eine dieselbe lebhaft absorbierende Substanz, z. B. Ätzkalk, und dazwischen eine Cylinder- und Kolbenvorrichtung, um die Druckdifferenzen in Arbeit umzusetzen. Die Maschine arbeitet so lange, bis alle Kohlensäure sich verflüchtigt hat, gerade wie ein Daniellelement bis zum Verbrauch des Zinks wirksam ist.

Ausgehend von den Anschauungen, wie sie sich über die Natur einer Lösung und der elektrolytischen Leitung nach den Arbeiten von Hittorf, Clausius, Kohlrausch und in neuerer Zeit vornehmlich von van't Hoff, Ostwald und Arrhenius herausgebildet haben, ist im Vorangehenden versucht worden, die elektromotorische Wirksamkeit der Kombinationen von Metallen und Elektrolyten unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen und die Beziehungen zu den Gasgesetzen und den Jonenbeweglichkeiten in ihren allgemeinen Zügen darzulegen. Während wir so auf einfachen Wegen zur Lösung einiger Probleme gelangt sind, sind uns gleichzeitig neue entgegengetreten, die zur weiteren Durchforschung dieser Gebiete auffordern.

Vielfach hat noch das Experiment die hier gegebenen Formeln eingehender zu prüfen, als es bisher die Verschiedenartigkeit des Stoffes mir erlaubt hat; sodann wird die Theorie der Flüssigkeitsketten weiter auszubilden sein, weil man an der Hand derselben sich auf Fragen, wie die, warum zwischen einzelnen Lösungen eine Spannungsreihe existiert, andere hingegen bei ihrer Nebeneinanderschaltung einen Strom liefern, eine eingehende und anschauliche Antwort wird erteilen können; auch die Diskrepanz zwischen Rechnung und Versuch, die wir — die einzige, welche uns aufstiess — bei den Flüssigkeitsketten fanden, so geringfügig als nur nach wenigen Prozenten zählend sie auch in Anbetracht der Verschiedenartigkeit der durch Gleichung (4) verknüpften Gebiete der Physik ist, bedarf einer weiteren Erklärung. Schliesslich werden wir uns, wenn es gelingen sollte, die elektrolytischen Lösungstensionen, d. h. die Druck-

[1]) l. c. 1255 und 1259.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM

grössen, welche die umkehrbaren Elektroden charakterisieren, im absoluten Masse zu ermitteln, einen wesentlichen Fortschritt in der Beantwortung der Fragen versprechen dürfen, die seit Voltas Zeiten die Physiker beschäftigen.

Zum Schlusse dieser Arbeit erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Chef, Herrn Professor W. Ostwald, für die vielfache Anregung bei Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch meinem verehrten Kollegen, Herrn Dr. J. Wagner, bin ich für die freundliche Überlassung titrierter Lösungen grossen Dank schuldig.

Leipzig, Zweites (physikalisch-)chemisches Laboratorium, Mai 1889.

Brought to you by | Purdue University Libraries
Authenticated
Download Date | 9/18/17 4:18 PM