

Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,
des Berliner Elektrotechniker-Vereins und des Leipziger Elektrotechnischen Vereins.

Herausgegeben

von

Arthur Wilke,
als Redakteur des elektrotechnischen Teiles.

und

Dr. W. Borchers,
als Redakteur des elektrochemischen Teiles.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 5.

15. August.

1894.

Die „Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie“ erscheint monatlich einmal und kostet vierteljährlich Mk. 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zigs.-Cat. Nr. 7467a) sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S. entgegen. Inserate werden für die 3gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Beiträge elektrotechnischen Inhalts werden unter der Adresse: Arthur Wilke, Hannover, Sedanstrasse 10, Beiträge elektrochemischen Inhalts an Dr. W. Borchers, Duisburg, Friedrich-Wilhelmstrasse 59 erbeten. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Den Herren Mitarbeitern gewähren wir bis zu 50 Freixemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringen, wenn bei Einsendung der Manuskripte diesbezügl. Wünsche geäußert werden.

ÜBER FLÜSSIGKEITSKETTEN.

Von Prof. Dr. *Nernst*.



Bekanntlich versteht man unter Flüssigkeitsketten galvanische Elemente, die unter Vermeidung von Metallen nur aus Flüssigkeiten (wässerigen Lösungen) kombiniert sind. Praktische Bedeutung haben sie nie erlangt und konnten es, wenigstens in ihrer bisherigen Form, schon deshalb nicht, weil ihre elektromotorische Kraft überaus geringfügig ist.

Wenn ich im folgenden mich mit ihnen beschäftigen möchte, so sei mir dies mit Hinsicht darauf gestattet, dass die Flüssigkeitsketten unter allen galvanischen Elementen die einzigen sind, über deren elektromotorische Wirksamkeit wir gegenwärtig uns wohl bis ins einzelne Rechenschaft ablegen können. Es erklärt sich dies sehr einfach daraus, dass wir nur bei den Flüssigkeiten über die galvanische Stromleitung hinreichend orientiert sind, während die sogenannte metallische Leitung bis auf den heutigen Tag dem Physiker nach allen Seiten hin ein Rätsel ist. So kommt es denn, dass wir über die elektrischen Vorgänge bei der Berührung zweier Metalle absolut nichts Zuverlässiges aussagen können, während das Problem der Berührungselektricität für Flüssigkeiten im wesentlichen als gelöst angesehen werden darf.

Die Aufgabe, die bei derartigen Problemen uns entgegentritt, besteht offenbar darin, die elektrischen

Vorgänge, die bei der Berührung zweier verschiedenartiger Stoffe sich vollziehen, auf das Spiel physikalisch wohl definierter und untersuchter Kräfte zurückzuführen. Nun bestehen die elektrischen Vorgänge in elektrolytisch leitenden Lösungen, den grundlegenden Untersuchungen von Faraday, Hittorf und F. Kohlrausch zufolge, wesentlich in einer Verschiebung der Ionen und zwar nach Arrhenius der freien (dissoziierten) Ionen. Wir werden also das obige Problem für die Berührung von Elektrolyten lösen können, wenn wir die auf die Ionen wirkenden Kräfte zu berechnen vermögen. Letztere sind nun aber dreierlei Natur; es wirken erstens die wohlbekanntesten elektrischen Kräfte, herührend von den elektrostatischen Ladungen der Lösungen; zweitens Kräfte, die durch den sogenannten osmotischen Druck der Lösung gegeben sind und aus den einfachen Gesetzen, denen letzterer unterworfen ist, ableitbar sind (der osmotische Druck gehorcht ja bekanntlich nach den Untersuchungen von van't Hoff den Gasgesetzen); drittens schliesslich erfahren die Ionen bei ihrer Fortbewegung im Lösungsmittel hemmende Kräfte, die man am einfachsten als Reibungswiderstand der Ionen physikalisch deutet und deren Grösse F. Kohlrausch aus den Erscheinungen der elektrischen

Leitfähigkeit der Lösungen zu berechnen gelehrt hat. Da somit sämtliche wirkenden Kräfte wohl bekannt sind, so ist damit im Prinzip die Lösung der gestellten Aufgabe gegeben.

Um nun zu erkennen, wie die Betrachtungen im einzelnen durchzuführen sind, wollen wir ein spezielles, einfaches Beispiel besprechen.

Wir denken uns eine verdünnte Lösung von Salzsäure mit einer noch verdünnteren in Berührung gebracht. Dann wird infolge der Diffusion die gelöste Salzsäure von der konzentrierteren zur verdünnteren wandern, d. h. da in verdünnten Salzsäurelösungen die gelöste Substanz wesentlich in Gestalt von Chlor- und Wasserstoffionen in der Lösung vorhanden ist, so werden die positiv geladenen Wasserstoff- und die negativ geladenen Chlorionen von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung hinwandern. Die Kräfte, durch welche die Ionen getrieben werden, rühren zunächst ausschliesslich vom osmotischen Druckgefälle her, das überhaupt jede gelöste Substanz von Orten höheren zu solchen niederen Drucks hinzuführen sucht. Da die gelösten positiven und negativen Ionen in gleicher Anzahl im Innern der Lösung vorhanden sind, so ist das Druckgefälle und somit auch die treibende Kraft für beide Ionen gleich gross; aber da die Reibungswiderstände der verschiedenen Ionen verschieden sind, so werden sie sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen. In unserm Beispiele wird das leichter bewegliche Wasserstoffion dem trägeren Chlorion voranzueilen suchen. Dadurch empfängt aber die verdünntere Lösung einen Überschuss an positiv geladenen Ionen, die konzentriertere an negativ geladenen, d. h. es kommt zur Ausbildung einer Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen. Infolge der elektrostatischen Ladung addieren sich nun aber zu den treibenden Kräften, die vom osmotischen Drucke herrühren, solche elektrostatischer Natur und zwar wirken diese elektrischen Kräfte offenbar in der Weise, dass sie die Wanderung der Chlorionen beschleunigen, die der Wasserstoffionen verlangsamen.

Da die elektrostatischen Ladungen im Vergleiche zur Gesamtmenge der auf den Ionen befindlichen Elektrizität natürlich äusserst geringfügig sind, so wird eine Trennung der beiden Ionen in wägbare Menge bei der Diffusion nicht stattfinden können und es werden also die elektrostatischen Kräfte sich genau so zu den osmotischen hinzu addieren, dass

die resultierten Geschwindigkeiten der Ionen gleich gross sind.

Die im vorstehenden ausgeführte Betrachtung lehrt uns zweierlei. Erstens liefert sie uns die Theorie der Hydrodiffusion gelöster Elektrolyte und zwar ist es möglich, die Diffusionsgeschwindigkeit dieser Stoffe aus den Gasgesetzen und den Ionenbeweglichkeiten theoretisch zu berechnen. (Dies habe ich Zeitschr. physik. Chem. 2 617 [1888] gezeigt.) Zweitens aber, und das ist für uns hier das Wichtigere, sind wir durch diese Betrachtung, man kann wohl sagen zum ersten Male, zu einem Einblicke in den Mechanismus gelangt, nach dem sich eine Potentialdifferenz bei der Berührung zweier verschiedenartiger Substanzen ausbilden kann und zwar so weit, dass ihre quantitative Auswertung möglich ist. (Dies zeigte ich Ibid. 4 129, 1889.)

Letztere kann auf zwei Wegen geschehen; entweder dadurch, dass man die Diffusionsgeschwindigkeiten der positiven und negativen Ionen aus ihren Beweglichkeiten (= reciproken Wert ihrer Reibungswiderstände) u und v und den wirkenden Kräften (Gefälle des osmotischen Drucks und des elektrostatischen Potentials) berechnet und beide Geschwindigkeiten einander gleich setzt, wobei das elektrostatische Potential als einzige Unbekannte resultiert. Oder aber in der Weise, dass wir die Arbeit berechnen, die ein von der konzentrierteren zu der verdünnteren Lösung fließender galvanischer Strom infolge des Ionentransports zu leisten hat; letztere liefert uns unmittelbar die gesuchte Potentialdifferenz. Beide Wege ergeben, wie hier nicht näher ausgeführt werden kann, übereinstimmend das Resultat, dass die gesuchte Potentialdifferenz nach der Formel

$$\frac{u - v}{u + v} 0,860 T \ln \frac{c_2}{c_1} \times 10^{-4} \text{ Volt}$$

zu berechnen ist, und zwar bedeuten darin, wie erwähnt, u und v die Ionenbeweglichkeiten des gelösten Elektrolyten, c_1 und c_2 die beiden Konzentrationen und T die absolute Temperatur.

Denken wir uns nun, um einen bereits etwas komplizierteren Fall zu nehmen, zwei Lösungen zweier verschiedener Elektrolyte, z. B. eine verdünnte Chlorkalium- und eine verdünnte Salzsäurelösung, miteinander in Berührung gebracht. Qualitativ lassen sich auch hier die Verhältnisse leicht übersehen. Die Wasserstoffionen werden schneller in die Chlorkaliumlösung hineindiffundieren, als die trägeren Kaliumionen in die Salzsäurelösung, wodurch letztere

eine negative Ladung, erstere eine positive erhält. Die quantitative Auswertung ist hier erheblich schwieriger, weil die Differentialgleichungen, die ich für diesen Vorgang aufgestellt habe, nicht so ganz einfach zu integrieren sind; doch ist, wenigstens in gewissen einfachen Fällen, auch die Ausführung dieser Rechnung möglich geworden. Insbesondere lässt sich zeigen, dass die Potentialdifferenz nur von dem Verhältnisse der Konzentrationen der beiden Lösungen, nicht von ihrem absoluten Betrage, abhängig ist. Kombinieren wir also eine Flüssigkeitskette, z. B. nach dem Schema

$0,1 \text{ KCl} | 0,1 \text{ HCl} | 0,01 \text{ HCl} | 0,01 \text{ KCl} | 0,1 \text{ KCl}$,
worin die neben den Salzen stehenden Zahlen die Konzentrationen, ausgedrückt in g-mol pro Liter, bedeuten, so sind die Potentialdifferenzen zwischen der zweiten und dritten, und der vierten und fünften Lösung ohne weiteres aus der oben erwähnten Formel zu berechnen, während diejenigen zwischen der ersten und zweiten, und der dritten und vierten Lösung gleich, aber entgegengesetzt sind. So wird es möglich, die Gesamtkraft der Kette aus der Summe der einzelnen Potentialdifferenzen zu berechnen, und da wir noch kein experimentelles Mittel besitzen, um die Potentialdifferenz zwischen zwei Stoffen sicher zu bestimmen, so wurde erst auf diesem Wege eine Prüfung unserer Theorie ermöglicht.

Folgende Tabelle (aus Wied. Ann. 45 353, 1892) enthält die Resultate einiger Messungen, verglichen mit den Forderungen der Theorie. Die unter den Berührungsstellen zweier Lösungen verzeichneten Zahlen geben die entsprechenden einzelnen Potentialdifferenzen, wie sie sich aus der Theorie berechnen lassen, und zwar sind sie positiv genommen, wenn sie einen galvanischen Strom in der Richtung von links nach rechts zu erzeugen suchen, negativ, wenn sie entgegengesetzt wirken. In allen unten verzeichneten Flüssigkeitsketten bildet die rechts stehende Lösung den positiven Pol.

Kombination	Elektrom. Kraft in Volt	
	ber.	beob.
$0,1 \text{ KCl} 0,1 \text{ HCl} 0,01 \text{ HCl} 0,01 \text{ KCl} 0,1 \text{ KCl}$ — 0,0282 + 0,0387 + 0,0282 + 0,0011	0,0398	0,0362
$0,1 \text{ KCl} 0,1 \text{ HCl} 0,01 \text{ KCl} 0,1 \text{ KCl}$ — 0,0282 + 0,0551 + 0,0011	0,0280	0,0281
$0,1 \text{ KCl} 0,1 \text{ HCl} 0,01 \text{ HCl} 0,1 \text{ KCl}$ — 0,282 + 0,0387 + 0,0109	0,0214	0,0200
$0,1 \text{ KCl} 0,01 \text{ HCl} 0,01 \text{ HCl} 0,1 \text{ KCl}$ — 0,0109 + 0,0282 + 0,0011	0,0184	0,0167

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch dürfte befriedigen; kleine Abweichungen können leicht durch den Umstand hervorgerufen werden, dass die gelösten Elektrolyte nicht vollständig dissociiert sind, wie bei der Berechnung angenommen worden ist. Jedenfalls aber lässt sich so viel mit Sicherheit sagen, dass die im vorstehenden dargelegte Auffassung des Mechanismus der galvanischen Stromerzeugung in Flüssigkeitsketten durch das Experiment in obigen (und zahlreichen anderen, hier nicht im einzelnen mitzuteilenden) Fällen durch den Versuch überraschend bestätigt wird.



WISSENSCHAFTLICHE AUFGABEN DER ELEKTROCHEMIE.

Von Professor Dr. Friedrich Vogel in Charlottenburg.

(Schluss.)

III. Die Vorgänge an der Anode. Ganz ähnliche Erscheinungen, wie wir sie für die Kathode betrachtet haben, können auch an der Anode auftreten. 1. Das ausgeschiedene Anion kann in Reaktion treten, ja streng genommen wird es immer mehr oder weniger in Reaktion treten mit der Anode, sofern als elektrische Stromzuleitung ein Metall gewählt wird, da ja jedes Metall, selbst das Platin, im stande ist, mit den elektronegativen Stoffen chemische Verbindungen einzugehen. Man darf auch nicht vergessen, namentlich bei den mathematischen Rechnungen, welche den Versuchen zu Grunde zu legen sind, dass das ausgeschiedene Anion nicht im Zustande fest verknüpfter Molekeln sich befindet, sondern z. B. das abgeschiedene im Atomzustande, oder bei anderen Anionen im Zustande eines abgespaltenen Atomkomplexes. Der Zustand des eben sich abscheidenden Anions entspricht offenbar demselben Zustande, welchen man als status nascendi in der Chemie bezeichnet.

Die Reaktionen des Anions auf die Kathode sind meines Erachtens von ausserordentlicher Wichtigkeit für die Elektrochemie. Man wird sich wohl daran gewöhnen müssen, eine Reihe von Vorgängen in einer elektrolytischen Zelle als sekundäre Vorgänge anzusehen, welche man bisher als solche nicht betrachtet hat. Man wird dabei aber davon absehen müssen, die Bezeichnungen sekundärer Vorgang und elektromotorisch unwirksamer Vorgang als