

Zur Theorie umkehrbarer galvanischer Elemente.

Von Dr. W. NERNST
in Leipzig.

(Vorgelegt von Hrn. von HELMHOLTZ am 17. Januar [s. oben S. 13].)

Richtung und Grösse elektromotorischer Kräfte aus anderweitigen der Messung zugänglichen Erscheinungen zu berechnen ist bisher nur in wenigen Fällen gelungen; soweit mir bekannt ist, sind es nur die durch Induction und die durch Concentrationsunterschiede (bei Anwendung unpolarisirbarer Elektroden) hervorgerufenen Ströme, deren elektromotorische Kraft, beide Mal durch Hrn. H. von HELMHOLTZ, mittels thermodynamischer Betrachtungen ermittelt worden ist. Wie es in dem Wesen dieser so ungemein erfolgreichen Behandlungsweise physikalischer Probleme liegt, ist dabei die Mechanik des untersuchten Vorganges beinahe gar nicht in Betracht gekommen, und so sicher z. B. durch die Untersuchungen von Hrn. von HELMHOLTZ der innige Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft einer Concentrationskette und den Dampfspannungen der Lösungen um Anode und Kathode sowie der Überführungszahl der betreffenden Lösung erwiesen worden ist, so sind wir doch weit davon entfernt, über die Art und Weise, wie der galvanische Strom in einer solchen Kette zu Stande kommt, eingehende Vorstellungen zu besitzen.

Gelegentlich von Betrachtungen, welche ich kürzlich,¹ anknüpfend an die in neuester Zeit vornehmlich von Hrn. VAN 'T HOF² und Hrn. ARRHENIUS³ ausgearbeitete Theorie der Lösungen, angestellt habe, um einen Einblick in die Mechanik der Hydrodiffusion zu gewinnen, scheint sich in einfacher Weise eine Anschauung dafür ergeben zu haben, wie eine Gattung elektromotorischer Kräfte in Wirksamkeit tritt. In einer Lösung nämlich, in welcher wir nach der Hypothese von CLAUSIUS im freien Bewegungszustande befindliche Ionen annehmen müssen, wird stets eine elektrostatische Ladung und unter geeigneten

¹ Zeitschrift für physik. Chemie 2, 613 (1888).

² Ebendas. 1, 481 (1887).

³ Ebendas. 1, 631 (1887).

Verhältnissen ein galvanischer Strom auftreten, wenn auf die Ionen irgend welche Kräfte einwirken, unter deren Einfluss allein dieselben verschiedene Geschwindigkeit erlangen würden. Die Anordnung der elektrostatischen Ladung muss so beschaffen sein, dass in Folge der durch sie bedingten Zusatzkräfte und jener obigen zusammen die Ionen sich den elektrostatischen Gesetzen entsprechend bewegen.

Hiernach ist es ein Leichtes, worauf ich bereits hingedeutet habe, z. B. die Grösse des HALL'schen Phänomens oder der in einem rotirenden Elektrolyten auftretenden elektrostatischen Ladungen zu berechnen. Da es mir bis zur Zeit aber nicht möglich war, diese Probleme, welche ausserordentliche Hilfsmittel erfordern würden, experimentell anzugreifen, so verzichte ich auf ein weiteres Eingehen und möchte hier die elektromotorischen Kräfte behandeln, welche zwischen Lösungen desselben Elektrolyten aber verschiedener Concentration auftreten, und deren Grösse ich a. a. O. berechnet habe. Zunächst sei eine neue, von meiner früheren verschiedene Ableitungsweise dieser Formel mitgetheilt.

Zwei verdünnte Lösungen des gleichen binären Elektrolyten, in welchen der osmotische Partialdruck der Ionen p_1 und p_2 beträgt, seien mit einander in Berührung. Wenn wir uns dann die Elektrizitätsmenge $+1$ (cgs) in der Richtung von p_1 nach p_2 hindurchgeschickt denken, so finden wir die gesuchte Potentialdifferenz zwischen beiden Lösungen, indem wir die hierzu aufgewendete Arbeit berechnen. Bezeichnen u und v die von Hrn. KOHLRAUSCH eingeführten Beweglichkeiten des Kations und Anions, so wird der Transport obiger Elektrizitätsmenge in der Weise besorgt, dass davon $\frac{u}{u+v}$ mit dem Kation,

$\frac{v}{u+v}$ mit dem Anion wandert; ersterer Antheil wandere als $+1$ Elektrizität von der concentrirten zur verdünnten, letzterer als -1 Elektrizität in der entgegengesetzten Richtung. Vom Kation wird dann die Arbeit

$\frac{u}{u+v} \int_{p_1}^{p_2} V dp$, vom Anion diejenige $\frac{v}{u+v} \int_{p_2}^{p_1} V dp$ geleistet. Führen wir

zur Ausführung der Integrationen das BOYLE'sche Gesetz in der Form

$$pV = p_0$$

ein, wo p_0 somit den Druck des Kations (bez. Anions) in einer Lösung bezeichnet, welche im Cubikcentimeter die an das Kation (bez. Anion) gebundene Elektrizitätsmenge $+1$ (bez. -1) enthält, so liefert die Summe beider Arbeiten

$$(1) \quad E_1 - E_2 = \frac{u-v}{u+v} p_0 \ln \frac{p_1}{p_2} \text{ (cgs)}$$

die zwischen den beiden Lösungen auftretende Potentialdifferenz; wenn $u > v$ und $p_1 > p_2$, wird der Ausdruck > 0 ; ein durch letztere getriebener galvanischer Strom fließt dann von der concentrirten zur verdünnten Lösung. Indem wir p_0 aus den Angaben, dass mit der Elektrizitätsmenge $+1 \cdot 1.037 \times 10^{-4} \text{ H}$, wandern, und dass der Druck in einem Raume, welcher im Cubikcentimeter 2^6 H_2 enthält, bei $0^\circ 23080 \times 981000$ absolute Einheiten betragen würde, berechnen und oben einführen, wird

$$(2) \quad E_1 - E_2 = 0.02347 \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt}$$

und indem wir berücksichtigen, das p_0 der absoluten Temperatur proportional ist:

$$(3) \quad E_1 - E_2 = 0.860 T \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Das Ergebniss obiger Rechnung, welche zu der gleichen Formel führt, die ich bei der Betrachtung der Diffusionsvorgänge¹ erhalten habe, und welche daher an der guten Bestätigung der Diffusionstheorie durch die Erfahrung gleichfalls eine Stütze gewinnt, könnte vielleicht direct, etwa durch Messung der elektrostatischen Ladungen mittels einer Condensatormethode, geprüft werden; wahrscheinlich aber würden derartige, jedenfalls schwierig auszuführende Messungen nicht entscheidend sein, weil in Folge Mitwirkung der Luft oder in Folge der eigenthümlichen Beschaffenheit der Oberflächenschichten leicht die oben berechneten elektrostatischen Ladungen erheblich geändert werden könnten. Besser geeignet erschien mir daher zunächst eine experimentelle Untersuchung der thermoelektrischen Erscheinungen zwischen Lösungen des gleichen Elektrolyten aber verschiedener Concentration, wie sie von Hrn. WILD beobachtet worden sind. Ihre Theorie ergibt sich unmittelbar aus den obigen Entwicklungen.

Die Thermokette, welche nach dem Schema: Lösung vom Druck p_1 , Lösung vom Druck p_2 , Lösung vom Druck p_1 zusammengesetzt sei, besitze an den beiden Berührungsstellen der verschiedenen concentrirten Flüssigkeiten die Temperaturen T_1 und T_2 ; dann betragen die beiden einander entgegen wirkenden elektromotorischen Kräfte, welche an den Berührungsstellen („Löthstellen“) ihren Sitz haben, nach Gleichung (3)

$$(4) \quad E' - E'' = 0.860 \left[T_1 \frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - T_2 \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} \right] \ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt.}$$

¹ A. a. O. S. 635.