6. *Ueber elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel;
von W. Nernst und E. H. Riesenfeld.*

(Aus den Göttinger Nachrichten, Heft 1, 1901.)

Wenn ein Strom ein *U*-Rohr passirt, das in seinem unteren Ende ein Lösungsmittel (z. B. Phenol) enthalten möge, das beiderseitig mit einem zweiten Lösungsmittel (z. B. Wasser) überschichtet ist, so werden infolge der Wanderung der in beiden Lösungsmitteln gelösten Stoffe elektrolytische Erscheinungen auftreten müssen, die im Nachfolgenden behandelt werden sollen.

Abgesehen von den Konzentrationsänderungen in der Nähe der Elektroden, werden, wie von vornherein klar ist, diese Erscheinungen lediglich an der Grenzfläche der beiden Lösungsmittel auftreten können. Im Innern derselben kann durch die Ionenwanderung keine Aenderung erfolgen, weil in jedem Moment ebensoviel Ionen in ein Querschnittselement hinein-

Fig. 1.

wandern, wie aus demselben austreten. Und zwar beträgt diese Menge für das eine Lösungsmittel (z. B. Wasser) n_1 Kationen und $(1 - n_1)$ Anionen, wenn wir während einer gewissen Zeit $1 F = 96540$ Coul. durch das *U*-Rohr uns geschickt denken und unter n_1 die Ueberführungszahl verstehen. Für das andere Lösungsmittel seien n_2 und $(1 - n_2)$ die entsprechenden

Größen. Wenn wir den Strom durch das *U*-Rohr (vgl. Fig. 1) uns von links nach rechts fließend denken, so werden zur linken Grenzfläche $n_1 - n_2$ Kationen hinzugeführt und gleichzeitig $(1 - n_1) - (1 - n_2)$ Anionen hinweggeführt

werden; mit anderen Worten, es gelangen an der Trennungsfläche $n_1 - n_2$ Grammäquivalente des Elektrolyten zur Abscheidung. An der rechten Trennungsfläche haben wir die gleichen Vorgänge, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen, sodass sich also das einfache Endresultat ergibt, dass pro F ($n_1 - n_2$) Grammäquivalente des Elektrolyten von der rechten zur linken Trennungsfläche, d. h. dem Strome entgegen, transportirt werden.

Während also an der Unstetigkeitsfläche, die durch die Berührung metallischer Elektroden und Elektrolyt gebildet wird, neben dem durch die Ionenwanderung bedingten Transport des Elektrolyten eine Abscheidung der Ionen (nach Faraday's Gesetz) stattfindet, ist an der durch die Berührung zweier Lösungsmittel gebildeten Trennungsfläche lediglich ein Transport des Elektrolyten, keine Ionenabscheidung, zu erwarten. Dabei ist es gleichgültig, ob die beiden Lösungsmittel eine völlige oder nur beschränkte gegenseitige Löslichkeit zeigen.

Bei der weiteren Behandlung dieses Phänomens ist zu beachten, dass die an solchen Trennungsflächen entstandenen Mengen des Elektrolyten nach beiden Seiten hin in die Lösungsmittel hineindiffundiren werden. Wir wollen uns im Folgenden der Einfachheit wegen die Trennungsflächen als mathematisch scharf vorstellen, wie es ja annähernd bei beschränkt sich gegenseitig lösenden Flüssigkeiten in der That der Fall ist.

Bezeichnen wir die Stromintensität mit i , den Querschnitt des Diffusionsgefäßes mit q , die Diffusionscoefficienten des Elektrolyten in den beiden Lösungsmitteln mit D_1 und D_2 , seine Concentration entsprechend mit c_1 und c_2 , und stellen x_1 und x_2 die Entfernungen von der Trennungsfläche in beiden Lösungsmitteln dar, so finden wir nach dem oben Gesagten

$$(1) \quad \begin{cases} i(n_1 - n_2)F = -q \left[D_1 \left(\frac{\partial c_1}{\partial x_1} \right)_{x_1=0} + D_2 \left(\frac{\partial c_2}{\partial x_2} \right)_{x_2=0} \right] \\ \quad \quad \quad = q [(m_1)_{x_1=0} + (m_2)_{x_2=0}], \end{cases}$$

wobei

$$(2) \quad m_1 = -D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x_1}, \quad m_2 = -D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x_2}$$

die durch den Querschnitt 1 in der Zeiteinheit hindurchdiffundirenden Mengen sind.

Als Grenzbedingungen kommen hinzu:

$$(3) \quad \frac{\partial c_1}{\partial x_1} = 0 \text{ für } x_1 = \infty, \quad \frac{\partial c_2}{\partial x_2} = 0 \text{ für } x_2 = \infty,$$

weil während der kurzen Zeit der Versuchsdauer der Diffusionsvorgang in grösserer Entfernung von der Trennungsfläche unmerklich wird.

An der Trennungsfläche selbst stellt sich in jedem Augenblicke das Verteilungsgleichgewicht zwischen den beiden Concentrationen c_1 und c_2 her. Bezeichnen wir diese Concentrationen an der Grenze $x_1 = 0$ und $x_2 = 0$ mit $\bar{c}_1$ und $\bar{c}_2$, so haben wir

$$(4) \quad \frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} = k,$$

wenn k den Teilungscoefficienten bedeutet. Ist k von der Concentration unabhängig, so liegt von vornherein die Vermutung nahe, dass die nach beiden Seiten hin diffundirenden Mengen ebenfalls in einem constanten Verhältnis stehen werden. Beschränken wir uns auf den Fall, dass der Strom i während des Versuches constant erhalten wird, so würde nach (1) die Summe jener Mengen ebenfalls constant sein. Dann müssten die fortdiffundirenden Mengen auch einzeln constant sein, d. h. wir hätten

$$(5) \quad (m_1)_{x_1=0} = \bar{m}_1, \quad (m_2)_{x_2=0} = \bar{m}_2,$$

worin $\bar{m}_1$ und $\bar{m}_2$ keine Zeitfunctionen sein würden, da Summe und Verhältnis constant bleiben.

Die mathematische Behandlung des obigen Problems wird unter der angegebenen Voraussetzung, die sich in der That nachträglich als völlig statthaft herausstellen wird, relativ einfach, worauf uns Hr. Privatdocent Dr. Zermelo freundlichst aufmerksam machte; hierfür, wie für seine bereitwillige Unterstützung in der weiteren mathematischen Behandlung des Problems sind wir ihm zu grossem Danke verpflichtet.

Für den Diffusionsverlauf in einem Lösungsmittel haben wir nunmehr folgende Gleichungen. Die bekannte Theorie der Diffusion (Gesetz von Fick) liefert

$$(6) \quad \frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x_1^2}$$

oder nach x_1 differenzirt

$$\frac{\partial^2 c_1}{\partial x_1 \partial t} = D_1 \frac{\partial^3 c_1}{\partial x_1^3}.$$

Setzen wir nach (2)

$$-D_1 \frac{\partial c}{\partial x_1} = m_1,$$

so wird

$$(7) \quad \frac{\partial m_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 m_1}{\partial x_1^2}$$

mit den oben erläuterten Grenzbedingungen

$$(5) \quad \text{für } x_1 = 0 \text{ wird } m_1 = \bar{m}_1 = \text{const.},$$

$$(3) \quad \text{für } x_1 = \infty \text{ wird } m_1 = 0.$$

Das gesuchte Integral lautet nun

$$(8) \quad m_1 = \frac{\bar{m}_1}{\sqrt{\pi}} \int_{\xi_1}^{\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta = \bar{m}_1 J(\xi_1),$$

falls $J(\xi_1)$ das sogenannte Wahrscheinlichkeitsintegral bedeutet, wobei

$$(9) \quad \xi_1 = \frac{x_1}{2\sqrt{D_1 t}}$$

ist. Durch Differentiation überzeugt man sich leicht, dass obiges Integral der partiellen Differentialgleichung (7) genügt.¹⁾

Wenn die Concentration bei Beginn des Stromdurchganges, also für $t = 0$, c_1^0 war, und daher für $x_1 = \infty$ seinen Wert c_1^0 beibehalten hat, so wird

$$(10) \quad c_1 - c_1^0 = \frac{1}{D_1} \int_{x_1}^{\infty} m_1 dx_1,$$

wie sich sofort durch Integration von (2) ergibt. Unter Berücksichtigung von (8) und (9) folgt

$$c_1 - c_1^0 = \frac{\bar{m}_1}{D_1} \int_{x_1}^{\infty} J(\xi_1) dx_1 = 2 \bar{m}_1 \sqrt{\frac{t}{D_1}} \int_{\xi_1}^{\infty} J(\xi_1) d\xi_1$$

oder, wenn wir

$$\int_{\xi_1}^{\infty} J(\xi_1) d\xi_1 = F(\xi_1)$$

setzen, so ergibt sich

$$(11) \quad c_1 - c_1^0 = 2 \bar{m}_1 \sqrt{\frac{t}{D_1}} F\left(\frac{x_1}{2\sqrt{D_1 t}}\right).$$

1) Vgl. z. B. G. Kirchhoff, Theorie der Wärme p. 22. 1894.

Nun ist

$$(12) \quad F(\xi_1) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} e^{-\xi_1^2} - \xi_1 J(\xi_1);$$

denn durch Differentiation erhält man in der That

$$F'(\xi_1) = -J(\xi_1);$$

und ausserdem ist $F(\infty) = 0$.

Unsere Gleichung (11) giebt also den gesamten Concentrationsverlauf im Lösungsmittel 1.

Von besonderem Interesse ist jedoch die Concentration $\bar{c}_1$ an der Trennungsfläche. Aus (9) folgt, dass für $x_1 = 0$ auch $\xi_1 = 0$ wird, und nach (12) ist

$$F(0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}},$$

woraus sich ergibt, dass für $x_1 = 0$ Gleichung (11) übergeht in

$$(13a) \quad \bar{c}_1 - c_1^0 = \bar{m}_1 \sqrt{\frac{t}{\pi D_1}};$$

für das zweite Lösungsmittel folgt analog

$$(13b) \quad \bar{c}_2 - c_2^0 = \bar{m}_2 \sqrt{\frac{t}{\pi D_2}}.$$

Der Verteilungssatz giebt uns nach (4) die Beziehung

$$\frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} = \frac{c_1^0}{c_2^0} = k,$$

also ist auch

$$\frac{\bar{c}_1 - c_1^0}{\bar{c}_2 - c_2^0} = k.$$

Dividirt man (13a) und (13b), so folgt schliesslich

$$(14) \quad \frac{\bar{m}_1}{\bar{m}_2} = k \sqrt{\frac{D_1}{D_2}};$$

d. h. der Elektrolyt diffundirt in die beiden Lösungsmittel nach Maassgabe des Teilungsverhältnisses und des Verhältnisses der Quadratwurzeln aus den Diffusionscoefficienten.

Aus dieser Gleichung sieht man ferner, dass das Verhältniss der nach beiden Seiten hin in die Lösungsmittel hineindiffundirenden Mengen constant ist. So bestätigt sich nun in der That die auf p. 602 gemachte Annahme und damit die Voraussetzung unserer Rechnung, dass $\bar{m}_1$ und $\bar{m}_2$ bei gleichbleibender Stromstärke sich nicht ändern.

Gleichung (1) zeigt, dass die an der Grenzfläche ver-

bleibende Menge der Elektrolyten nur von der durchgeschickten Strommenge und der Differenz der Ueberführungszahlen des Elektrolyten in beiden Lösungsmitteln abhängt, Gleichung (14) lehrt, in welcher Weise sich der Elektrolyt zwischen beiden Lösungsmitteln verteilt. Diese beiden Formeln ermöglichen daher die durch die Elektrolyse hervorgerufenen Konzentrationsänderungen zur Bestimmung der Differenz der Ueberführungszahlen zu verwerthen, oder, wenn die Ueberführungszahl in einem Lösungsmittel bekannt ist, die im zweiten zu ermitteln. Ist $k\sqrt{D_1/D_2}$ gross gegen eins, so ist $\bar{m}_2$ gegen $\bar{m}_1$ zu vernachlässigen. In diesem Falle genügt schon die Konzentrationsbestimmung in dem betreffenden Medium zur Ermittlung der Ueberführungszahl, auch braucht alsdann nicht mehr die Unabhängigkeit des Theilungscoefficienten von der Concentration bei unserer Rechnung vorausgesetzt zu werden. Bei der Verteilung von Jodkalium zwischen Wasser und Phenol zeigten sich beide Bedingungen erfüllt. Sowohl erwies sich der Theilungscoefficient in weiten Concentrationsgrenzen constant, als auch war $k\sqrt{D_1/D_2}$ (etwa 30) gross gegen eins.¹⁾

Als geeignetes Beispiel zur Prüfung obiger Theorie wurde daher, wie in der folgenden Arbeit näher ausgeführt wird, die Ueberführungszahl des Jodkaliums im Phenol bestimmt, und dieselbe durch Constanz der gefundenen Werte bei weitgehender Variation der Versuchsbedingungen bestätigt gefunden.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die hier besprochenen Erscheinungen mit dem Peltiereffect in einer gewissen Analogie stehen; die Gleichungen werden für beide Phänomene nämlich identisch, wenn man Diffusion mit Wärmeleitung, Concentration mit Temperatur in Parallele setzt. Ein Unterschied besteht nur insofern, als im zweiten Falle der Verteilungscoefficient k immer gleich eins ist, weil die Temperatur an der Berührungsfläche notwendig in beiden Metallen den gleichen Wert besitzt.

Die auf p. 601 besprochenen, durch Elektrolyse an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel hervorgerufenen Concen-

1) Näheres in einer demnächst zu veröffentlichenden Notiz, Zeitschr. f. phys. Chem.

trationsänderungen lassen sich durch Verwendung eines gefärbten Elektrolyten unmittelbar sichtbar machen. Als Lösungsmittel dienten wieder Wasser und mit Wasser gesättigtes Phenol.

KJ_3 (hergestellt durch eine annähernd gesättigte Lösung von Jod in Jodkalium) wurde durch Schütteln zwischen beiden Lösungsmitteln im Gleichgewicht verteilt. Dann trennte man beide Lösungen und schichtete sie übereinander in ein U-Rohr (Fig. 2), an dessen Schenkel zwei Röhrchen, die zur Aufnahme der Elektroden dienten, seitlich angeschmolzen waren. Diese Anordnung erwies sich als notwendig, damit die durch die Elektrolyse verursachten Abscheidungen an den Elektroden nicht die Vorgänge an den Trennungsflächen verdeckten. Das

Fig. 2.

Gefäß befand sich in einem mit Wasser gefüllten Glastrog mit planparallelen Wänden und wurde projicirt. Als Stromquelle diente eine Batterie mit 220 Volt Spannung, die bei der gewählten Anordnung einen Strom von 1—3 Milliampère lieferte.

Schon nach wenigen Minuten beobachtet man, wie die dunkle Färbung aus der einen Grenzfläche herausquillt und besonders im weniger intensiv gefärbten Wasser gut sichtbar wird. Bald darauf bemerkt man an der anderen Grenzfläche — naturgemäss am deutlichsten im stärker gefärbten Phenol — eine allmähliche Aufhellung. Durch Commutiren des Stromes kann man die Farbunterschiede wieder ausgleichen und die Umkehr der Farberscheinung hervorrufen.

Auf diese Weise wurden auch bei einer Anzahl anderer Elektrolyte Konzentrationsänderungen an den Trennungsflächen beobachtet. Und zwar zeigten z. B. Kaliumbichromat, Ferri-rhodanid, o-Nitrophenol eine Konzentrationszunahme an der

Anoden- und eine Konzentrationsabnahme an der Kathodenseite, woraus zu schliessen ist, dass in diesen Fällen n_1 , die Ueberführungszahl im Wasser, grösser ist als n_2 , die Ueberführungszahl im Phenol; während andererseits bei KJ_3 , Benzopurpurin u. a. eine Konzentrationsabnahme an der Anodenseite und eine Konzentrationszunahme an der Kathodenseite auftrat, was darauf hinweist, dass hierbei n_2 , die Ueberführungszahl im Phenol, grösser ist als n_1 , die Ueberführungszahl im Wasser.

Benutzt man an Stelle des gefärbten Elektrolyten ein schwerlösliches Salz, so ist an den Trennungsflächen sogar eine directe Abscheidung oder Auflösung des Elektrolyten zu erwarten; doch führte diese Methode nur in einem Falle, bei Gyps, zu deutlichen Resultaten.

Ganz ähnliche Konzentrationsänderungen hat in neuester Zeit Hr. Hittorf¹⁾ bei der Bestimmung der Ueberführungszahl an der Oberfläche von Diaphragmen beobachtet, wofern er zu solchen keine sichtlich porösen Stoffe wie Thonplatten und Seide, bei denen die Elektrizitätsleitung ausschliesslich von der die relativ groben Canäle erfüllenden Lösung besorgt wird, sondern Darmhäute verwandte, die hier, wie eben die Konzentrationsänderungen zeigen, als ein zweites Lösungsmittel im Sinne der obigen Betrachtungen functioniren.²⁾ Denn Hr. Hittorf konnte sich theils schon durch den blossen Augenschein, theils mittels der empfindlicheren Töpler'schen Schlierenmethode bei einer Anzahl Elektrolyte davon überzeugen, dass durch die Elektrolyse, genau wie bei Zwischenschaltung eines zweiten Lösungsmittels, gleichzeitig an der einen Grenzfläche der Darmhaut eine Zunahme, an der anderen eine Abnahme der Concentration des Elektrolyten erfolgt.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass sich eine vollständige Theorie der Erscheinungen aufstellen lässt, die durch Elektrolyse an der

1) Bemerkungen über die Bestimmungen der Ueberführungszahlen der Ionen während der Elektrolyse ihrer Lösungen. Arch. Néerld. d. Sc. ex. et. nat. Jubelband für J. Bosscha p. 671. 1901; Zeitschr. f. phys. Chem. **39**. p. 613. 1902.

2) Vgl. R. Abegg, Zeitschr. f. Elektrochem. **8**. p. 26. 1902.

Grenzfläche zweier Lösungsmittel erzeugt werden; die Grösse der an diesen Grenzflächen hervorgerufenen Konzentrationsänderungen und ihre Verteilung in beiden Lösungsmitteln wurden berechnet, und das Auftreten derselben durch Verwenden eines gefärbten Elektrolyten unmittelbar sichtbar gemacht. Gleichzeitig ergab sich eine einfache Methode zur Bestimmung der Ueberführungszahl in dem einen Lösungsmittel, wenn die im anderen Lösungsmittel bekannt ist.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, April 1902.

(Eingegangen 2. Mai 1902.)