

**3. Zur Theorie  
der Thermoelektricität der Elektrolyte;  
von A. H. Bucherer.**

---

Die hier entwickelte Theorie der in ungleich temperirten Elektrolyten auftretenden Kräfte ist aus dem Bestreben hervorgegangen, die bezüglichen Gesetzmässigkeiten auf thermodynamischer Grundlage so abzuleiten, dass deren Prüfung an der Hand der Erfahrung möglich gemacht werde.

Wir gehen von der bekannten van't Hoff'schen Formel für den osmotischen Druck aus:

$$(1) \quad V dP \doteq v dp.$$

Hier bedeuten  $V$  und  $P$  spezifisches Volumen und osmotischen Druck der gelösten Substanz und  $v$  und  $p$  Volumen und Druck eines Grammmolecöls des mit der Lösung im Gleichgewichte befindlichen Dampfes der gelösten Substanz. Nehmen wir an, dass letzterer den Gasgesetzen folge, so kann gesetzt werden:

$$(2) \quad P dV = - R T d \log p + d(PV).$$

Bei hinreichender Verdünnung wird  $PV$  sich einem constanten Werte nähern und dann kann gesetzt werden:

$$(3) \quad P = - R T \left( \frac{d \log p}{dV} \right)_T.$$

Führen wir für  $p$  den Wert  $c R T$  ein, und setzen wir für das Verhältnis, in dem sich die Dichte der gelösten Substanz zwischen Dampfraum und Lösung verteilt,  $h$ , d. h.  $h = c/C$ , so wird

$$(4) \quad P = C R T - R T \left( \frac{\partial \log h}{\partial V} \right)_T,$$

wo  $C = 1/V$ .

Bei Substanzen, deren osmotischer Druck nicht den normalen Wert gleich  $C R T$  hat, muss sich  $h$  mit der Verdünnung ändern. Für einen binären Elektrolyten, welcher bei einer

gegebenen Concentration den doppelten osmotischen Druck aufweist, muss die Beziehung bestehen:

$$(5) \quad P = 2CR T = CRT - RT \frac{\partial \log h}{\partial V},$$

oder

$$(6) \quad c = KC^2,$$

wo  $K$  eine Constante ist.

Betrachten wir nun ein mit einem Elektrolyten gefülltes Rohr vom Querschnitt gleich 1, so wirkt zwischen zwei Querschnitten mit der Temperaturdifferenz  $dT$  die Kraft  $dP$ .

Ist die Concentration im Temperaturgefälle constant, so ist die Arbeit  $dW$ , welche diese Kraft an einem Grammmolecul leistet, indem sie dasselbe von  $T + dT$  nach  $T$  bringt:

$$(7) \quad dW = V dP$$

und nach (4)

$$(8) \quad dW = R dT - V \frac{d}{dT} \left( RT \frac{\partial \log h}{\partial V} \right) dT.$$

Da  $V$  constant ist, so lässt sich diese Gleichung auch schreiben:

$$(9) \quad dW = R dT - \frac{d}{dT} \left( RT \frac{\partial \log h}{\partial \log V} \right) dT.$$

Beziehen wir die Arbeit auf ein *ganzes* elektrochemisches Aequivalent und drücken dieselbe in praktischem, elektrischem Maasse aus, so wird  $W$ , wenn  $T_1 > T_2$

$$(10) \quad W = \frac{4,2 \times 1,036 \times 10^{-5}}{\gamma} R \left[ T_2 - T_1 - \int_{T_1}^{T_2} \frac{d}{dT} \left( T \frac{\partial \log h}{\partial V} \right) dT \right].$$

$\gamma$  bezeichnet die Anzahl von Valenzen, mit welchen das metallische Element des Elektrolyten an den nicht metallischen Teil gebunden ist.

Thatsächlich wird nun nicht ein ganzes elektrochemisches Aequivalent von  $T_1$  nach  $T_2$  gebracht, sondern nur der Bruchtheil  $(2N - 1)/2$ , wenn  $N$  die Ueberführungszahl bedeutet. Dies erhellt aus folgender Ueberlegung. Bei einer elektrolytischen Ausscheidung eines elektrochemischen Aequivalentes würde, falls der Strom beim Durchgang durch die Lösung keine Gewichtsmengen des Elektrolyten vom Kathodenraum nach dem Anodenraum oder umgekehrt hinführte, an Anode und

Kathode je ein halbes Aequivalent des Elektrolyten verschwinden. Da nun die Analyse zeigt, dass nach dem Durchgang der Einheit der Elektrizitätsmenge im allgemeinen mehr oder weniger als ein halbes Aequivalent an einer Elektrode verschwindet, so folgt mit Notwendigkeit, dass der Strom an und für sich, d. h. abgesehen von der elektrolytischen Ausscheidung, Concentrationsänderungen hervorruft, also Gewichtsteile des gelösten Elektrolyten von einem Elektrodenraum zum anderen führt. Hierbei kann der Strom Arbeit leisten, wenn das chemische Potential in den beiden Räumen verschiedenen Wert hat, und zwar wird diese Arbeit unter anderem proportional sein der durch die Elektrizität von Stellen niederen zu Stellen höheren chemischen Potentials hingeführten Substanzmenge. Zeigt nun die Analyse, dass nach Ausscheidung eines Aequivalentes  $N$  Aequivalente an der Anode verschwunden sind — wo  $N$  ein echter Bruch — so folgt, dass der Strom  $N - \frac{1}{2}$ -Aequivalente vom Anodenraum nach dem Kathodenraum gebracht hat. Ist  $N = \frac{1}{2}$ , so hat der Strom keine Substanz von einem Elektrodenraum zum anderen gebracht und deshalb hat er denn auch keine Arbeit ausser elektrolytischer Ausscheidung geleistet.

Da gemäss der Ableitung von Gleichung (10)  $W$  diejenige elektrische Arbeit bedeutet, die gewonnen wird, wenn ein ganzes elektrochemisches Aequivalent durch den Strom von  $T_1$  nach  $T_2$  gebracht wird, so wird dieser Wert mit  $N - \frac{1}{2}$  zu multipliciren sein, um der Thatsache Rechnung zu tragen, dass nur  $N - \frac{1}{2}$ -Aequivalente durch den positiven Strom von  $T_1$  nach  $T_2$  gebracht werden. Da  $N$  Temperaturfunction, so kommt  $N$  unter das Integralzeichen, und wir haben für die elektromotorische Kraft, welche im Temperaturgefälle wirkt:

$$(11) \quad E = \frac{4,35 \times 10^{-5} R}{2\gamma} \left\{ \int_{T_1}^{T_2} (2N - 1) dT - \int_{T_1}^{T_2} \frac{d}{dT} \left[ (2N - 1) T \left( \frac{\partial \log h}{\partial V} \right)_T \right] dT \right\}.$$

$E$  wird in zwei Fällen den Wert Null annehmen. Erstens, wenn  $2N - 1 = 0$ . Wie aus obiger Erörterung hervorgeht, bringt in diesem Falle der Strom keine Concentrationsänderungen hervor, d. h. die Gewichtsmenge, welche vom Strom von  $T_1$  nach  $T_2$  gebracht wird, ist Null, und der Strom,

welcher durch eine äussere Kraft durch den Elektrolyten gesandt wird, kann nur Joule'sche Wärme erzeugen. Gleichwohl wird durch das Wirken des osmotischen Druckes eine Konzentrationsänderung erzielt, welche aber nicht umkehrbar ist, indem eine gewöhnliche irreversible Diffusion so lange eintritt, bis  $P$  im ganzen Temperaturgefälle einen constanten Wert erlangt hat.

Zweitens wird  $E = 0$ , wenn  $P$  überall in dem erwähnten Rohre denselben Wert hat.

Dann ist gemäss Gleichung (4):

$$(12) \quad dP = \frac{d}{dT} \left[ CRT - RT \frac{\partial \log h}{\partial V} \right] dT = 0.$$

Setzen wir für

$$\left( \frac{\partial \log h}{\partial V} \right)_T = z,$$

so erhält man leicht:

$$(13) \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{C_2 - z_2}{C_1 - z_1},$$

wo die Indices von  $C$  und  $z$  sich auf die bezüglichen Temperaturen beziehen. Gleichung (13) besagt, dass das Soret'sche Phänomen im allgemeinen bei Elektrolyten nicht in seiner gewöhnlichen Form auftreten kann, d. h. im allgemeinen kann nicht sein:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{C_2}{C_1},$$

wenn  $z$  nicht gleich Null ist.

Zu einer Prüfung von Gleichung (11) muss  $N$  als Temperaturfunction bekannt sein, und ferner muss  $h$  als Function der Temperatur und der Verdünnung bestimmt werden, was natürlich nur bei solchen Elektrolyten direct ausführbar ist, welche wie HCl, HBr, HJ messbare Dampfdrucke haben. Uebrigens beruht die Ableitung von Gleichung (11) auf zwei Annahmen, die zwar sehr plausibel sind, aber welche experimentell nicht leicht zu beweisen sind, nämlich der Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze für den Dampf des Elektrolyten und der Constanz von  $PV$  bei hinreichender Verdünnung.

Deshalb suchte ich nach einem Wege, um die Thermokräfte der Elektrolyten in allgemeinerer Form zu berechnen

und zwar so, dass dieselben als Temperaturfunctionen messbarer isothermer Kräfte ausdrückbar seien. Dies ist nun möglich, wie folgende Ueberlegungen beweisen. Da  $V$  constant ist, so lässt sich Gleichung (7) auch schreiben:

$$(14) \quad dW = V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT.$$

Nun ist bekanntlich nach dem zweiten Hauptsatze:

$$(15) \quad T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T.$$

Setzen wir den Wert von  $(\partial P / \partial T)_V$  in Gleichung (14) ein, so ergibt sich:

$$(16) \quad dW = \left( \frac{\partial Q}{\partial \log V} \right)_T \frac{dT}{T}.$$

Der Differentialquotient in Gleichung (16) ist natürlich Temperaturfunction. Ist  $Q$  mit  $\log V$  linear veränderlich, wie dies bei den Gasen der Fall ist, so ist der Quotient als diejenige Wärmemenge zu definiren, welche bei  $T^0$  absorbtirt wird, wenn der natürliche Logarithmus der Verdünnung um 1 zunimmt. Das ist aber diejenige Wärmemenge, welche bei umkehrbarer, isothermer Verdünnung der Lösung von  $V$  bis  $eV$  absorbtirt wird, wo  $e$  die Basis des natürlichen Logarithmen-systems ist; und diese Wärmemenge lässt sich elektrisch messen unter Benutzung der Helmholtz'schen Gleichung:

$$(17) \quad \pi = - \Delta U + T \frac{d\pi}{dT}.$$

In dieser Gleichung bedeutet  $\pi$  die Kraft der Kette,  $U$  die innere Energie derselben und bekanntlich ist  $T(d\pi/dT)$  die bei constanter Temperatur im Innern absorbtirte umkehrbare Wärmemenge. Nun denke man sich zwei Clarkelemente gegeneinander geschaltet, deren Zinksulfatlösungen die specifischen Volumina  $V$  und  $eV$  haben. Beim Durchgang eines Coulomb wird ein elektrochemisches Aequivalent Zinksulfat von der Verdünnung  $V$  auf  $eV$  gebracht, und da dies isotherm und reversibel geschieht, so wird dabei die Wärmemenge  $\partial Q / \partial \log V$  absorbtirt und diese Wärmemenge ist proportional  $T(d\pi/dT)$ , d. h. es ist:

$$\frac{4,35 \times 10^{-5}}{\gamma} \frac{\partial Q}{\partial \log V} = T \frac{d\pi}{dT} = q.$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (16) und unter Berücksichtigung der „Ueberführung“ ergibt sich in elektrischem Maasse die Thermokraft:

$$(19) \quad E = \frac{1}{2} \int_{T_1}^{T_2} (2N - 1) \frac{d\pi}{dT} dT.$$

Bei Kenntnis von  $N$  als Temperaturfunction lässt sich also durch Bestimmung der Temperaturfunction der Kraft einer Helmholtz'schen Kette, deren bezügliche Concentrationen  $1/V$  und  $1/eV$  sind, die Thermokraft eines Elektrolyten von der Concentration  $1/V$  voraus berechnen, falls  $\log V$  eine lineare Function von  $Q$  ist.

Im allgemeinen ist durch Messungen an geeigneten Concentrationsketten  $\partial Q/\partial V$  als Temperaturfunction zu bestimmen.

Die allgemeinere Form der Gleichung (19):

$$(20) \quad E = \frac{4,35 \times 10^{-5}}{2\gamma} \int_{T_1}^{T_2} (2N - 1) \frac{\partial Q}{\partial \log V} \frac{dT}{T}$$

muss zur Nernst'schen Formel führen, wenn die Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze für den gelösten, dissociirt gedachten Elektrolyten eingeführt wird. In diesem Falle ist für binäre Stoffe:

$$dQ = 2RT d \log V.$$

Dieser Wert in Gleichung (20) eingesetzt, ergibt für  $E$ :

$$E = \frac{4,35 \times 10^{-5}}{\gamma} \int_{T_1}^{T_2} (2N - 1) R dT,$$

eine Gleichung, welche Duane<sup>1)</sup> auf Grund der Nernst'schen Theorie abgeleitet hat.

Bonn, im Juli 1900.

1) W. Duane, Wied. Ann. 65. p. 392. 1898.

(Eingegangen 25. Juli 1900.)