

8. Ueber die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Electrolyten; von O. Wiedeburg.

In seinem auf der letzten Naturforscherversammlung gegebenen Referat¹⁾ über die Frage der Berührungselectricität hob Hr. Nernst mit Recht hervor, dass die Classe der Potentialdifferenzen zwischen einem Metall und einem Electrolyten bisher die einzige sei, deren experimentelle und theoretische Behandlung weit genug vorgeschritten ist, um eingehende, einer scharfen Prüfung zugängliche Schlüsse zu ergeben. Für die erwähnte allgemeine Frage kann man sich deshalb von einer gründlichen Erörterung dieses Specialgebietes für jetzt am ehesten Förderung versprechen. Hier sind aber gerade gegen den üblichen Ausgangspunkt der experimentellen Bearbeitung in den letzten Jahren Angriffe gerichtet worden, die Beachtung und Erledigung verdienen. Man hat bestritten, dass die Lippmann-Helmholtz'sche Theorie der capillarelectrischen Erscheinungen thatsächlich den Weg angebe, auf dem richtige Werthe der Potentialdifferenz zwischen Metallen (Quecksilber, Amalgamen) und Electrolyten ermittelt werden können. Ich möchte im Folgenden kurz zu zeigen versuchen, dass die in dieser Richtung vorgebrachten Gründe nicht stichhaltig sind, dass wir im Gegentheil von einer *sinn-gemässen* Anwendung der gedachten Theorie die besten Erfolge erwarten dürfen.²⁾

Rein energetische Schlüsse liefern uns für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung T einer Quecksilberelectrode von ihrer Potentialdifferenz φ die Gleichung:

$$\frac{\partial T}{\partial \varphi} = -e,$$

wo die Dimensionen der Grösse e die einer Electricitätsmenge dividirt durch eine Fläche sind. Die Lippmann-Helmholtz'sche Auffassung deutet nun e als die Flächendichte der

1) W. Nernst, Beilage zu Wied. Ann. Heft 8. 1896.

2) Ich gebe damit im wesentlichen meine Ausführungen in der Discussion des Nernst'schen Referats wieder.

dem Metall *vorgelagerten*, an die Ionen des Electrolyten gebundenen Electricität — wird deshalb als die *Ladungstheorie* bezeichnet — und, während Helmholtz¹⁾ sich mit dem Hinweis begnügte, dass e und q gleichzeitig verschwinden müssen, führte Lippmann²⁾ später die Rechnung weiter, unter der Annahme, dass e proportional zu q , schreiben wir:

$$e = 2k \cdot q.$$

Man muss, glaube ich, festhalten, dass die Analogie, die danach zwischen einer polarisirten Electrode und einem geladenen Condensator besteht ($2k$ die Capacität) nicht das wesentliche ist, sondern die mathematische Formulirung der Beziehung zwischen e und q . Eine Annahme über diese Beziehung muss nothwendig zu der rein energetischen Gleichung hinzutreten, wenn diese integrirt werden soll, sie ist aber auch hinreichend, das Problem zu lösen. In der Integralgleichung

$$T = T_m - k q^2,$$

wo T_m den überhaupt möglichen Maximalwerth der Oberflächenspannung T bezeichnet, müssen wir nur noch die einer directen Messung unzugängige Grösse q durch direct messbare ersetzen. Dazu genügt, ist aber auch erforderlich, die Anwendung des Ohm'schen Gesetzes, da auch beim Gleichgewicht der Electrode im allgemeinen ein Strom J im Kreise vom Gesamtwiderstand W besteht. Bezeichnet A die polarisirende electromotorische Kraft und q_n die als unveränderlich angesehene Potentialdifferenz an der zweiten, sehr grossen Electrode, die „natürliche“ Potentialdifferenz (gerechnet Quecksilber minus Electrolyt, während q umgekehrt gerechnet ist), so hat man

$$q = A - q_n - J W,$$

und danach

$$T = T_m - k(A - q_n - J W)^2.$$

Also nur im Fall des *stromlosen* Gleichgewichts wird das Maximum T_m der Oberflächenspannung erreicht für einen Werth der polarisirenden Kraft

$$A_m = q_n,$$

1) H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. 1. p. 925. 1881.

2) G. Lippmann, Compt. rend. 95. p. 686. 1882, auch Journ. de Phys. (2) 2. p. 113. 1883.

sonst findet man stets

$$A_m = q_n + J_m W.$$

Dieser selbstverständlichen Forderung unserer Theorie, dass im allgemeinen der direct beobachtete Werth A_m um eine gewisse Correctionsgrösse zu verkleinern ist, um die gesuchte Potentialdifferenz q_n zu erhalten, ist nun bisher, soweit ich sehe, in praxi noch nie genügt worden. Und doch kann man keineswegs von vornherein sagen, dass das Product $J_m W$ stets klein genug sei, um es zu vernachlässigen.

Verschiedenartige Vorgänge werden seinen Werth bestimmen. Einmal können durch dauernde „Occlusion“ und „Convection“ die polarisirenden Ionen gemindert werden; ein in seiner Stärke durch diese Vorgänge bestimmter Strom ist dann nöthig, den dynamischen Gleichgewichtszustand aufrecht zu erhalten. Ich habe in Anwendung meiner allgemeinen Auffassung der Polarisation und Electrolyse¹⁾ vor einiger Zeit gezeigt²⁾, wie in solchem Fall die Grösse q sich als Function von A berechnet, und inwiefern die Curve, die T in seiner Abhängigkeit von A darstellt — das ist ja die thatsächlich experimentell ermittelte Beziehung — von ihrer idealen Gestalt einer Parabel abweicht, in vollkommener Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche von Paschen³⁾, G. Meyer⁴⁾ u. a.

Ein anderer Fall ist der, dass man es nicht mit einem einzigen Electrolyten zu thun hat, sondern mit einem Gemisch mehrerer; eigentlich wird dieser Fall wohl stets vorliegen, schon durch die Betheiligung des Lösungsmittels. Ich meine nun, dass dann *stets*, d. h. für *alle* Werthe von A eine theilweise Ausscheidung *beider* Electrolyte statt hat, andererseits aber auch eine theilweise polarisirende Anlagerung der Ionen *beider*. Das Mengenverhältniss freilich hängt ganz von ihrer relativen „Zersetzbarkeit“⁵⁾ ab. Dann kann es vorkommen,

1) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **51**. p. 302. 1894; Zeitschr. f. physik. Chem. **14**. p. 174. 1894.

2) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **54**. p. 64. 1895 (dort ist $1/c$ gebraucht statt k , q_n statt q_n , T_0 statt T_n).

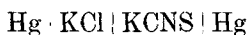
3) F. Paschen, Wied. Ann. **39**. p. 43. 1890.

4) G. Meyer, Wied. Ann. **45**. p. 508. 1892.

5) Die durch die Constante β meiner Theorie gemessen wird.

dass in der Gegend des Maximums der leichter zersetzbare Electrolyt durch seine Zersetzung einen lebhaften Strom unterhält, während der andere noch stark polarisierend wirkt. Auch hier wird dann ohne Berücksichtigung von $J_m W$ sich für φ_n ein zu hoher Werth ergeben.

Thatsächlich haben die Abweichungen, auf die in erster Linie die Einwände gegen die Lippmann-Helmholtz'sche Theorie gegründet werden, diesen Sinn. Für Lösungen von Rhodankalium, Jodkalium, Schwefelnatrium finden Rothmund¹⁾ und Meyer²⁾ wesentlich grössere Werte von φ_n , als sich berechnen, wenn man von der gesammten electromotorischen Kraft einer Combination, z. B.



die ziemlich sicher bekannte Potentialdifferenz der anderen Electrode ($\text{Hg} \mid \text{KCl}$) abzieht, unter Vernachlässigung der zwischen beiden Lösungen, und Meyer folgert daraus die Unrichtigkeit der Ladungstheorie. Dass die Zersetzungsverhältnisse in den genannten Lösungen, die complexe Salze des Quecksilbers enthalten, mehrfach abnorm sind, ersieht man aus den durch Rothmund's Ergebnisse veranlassten Versuchen von Bolton³⁾, ohne dass man dessen Erklärungsweise ganz beizustimmen braucht. Zur Prüfung der Lippmann-Helmholtz'schen Theorie dürften danach Versuche gerade mit solchen Lösungen nur dann geeignet sein, wenn man die oben dargelegte, durch die besonderen Umstände geforderte Berechnungsweise anwendet. Auch in den schon oft behandelten Fällen, z. B. einer H_2SO_4 -Lösung, scheint mir der vielfach angewandte Zusatz des entsprechenden Quecksilbersalzes, z. B. Hg_2SO_4 , nicht geeignet, einfachere Verhältnisse zu schaffen.⁴⁾ Sind meine Darlegungen richtig, so wird es sich im Gegentheil empfehlen, die Bildung von Hg-Salz möglichst zu verhindern, um die Curve der Oberflächenspannung ihrer einfachsten Gestalt, einer Parabel, nahe zu bringen. Es kommt eben darauf an, die von der Theorie als wesentlich angesehenen reinen Ladungserscheinungen

1) V. Rothmund, Zeitschr. für physik. Chem. 15. p. 1. 1894.

2) G. Meyer, Wied. Ann. 56. p. 680. 1895.

3) W. v. Bolton, Zeitschr. für. Electrochemie. 2. p. 73. 1895.

4) Versuche von Gouy (Compt. rend. 114. p. 211. 1892) zeigen, wie sehr die Verhältnisse durch kleine Zusätze geändert werden können.

schon durch die Anordnung des Versuches möglichst hervortreten zu lassen, oder doch durch die Berechnung aus dem verwickelten Gesamtvorgang auszusondern.

Noch ein anderer Umstand beeinflusst die Gestalt der T, A -Curve. Wenn die Potentialdifferenz der Electrode bis zu ihrem, dem Maximum der Polarisation entsprechenden Werthe angestiegen ist, so bleibt dann natürlich die Oberflächenspannung constant, die Parabel geht über in eine der Abscissenaxe parallele Gerade. Eine ursprünglich anodische Potentialdifferenz $\varphi = -\varphi_n$ ändert sich bei kathodischer Polarisation durch den Werth $\varphi = 0$ hindurch bis zu einem Werthe $\varphi = +\varphi_m$; die Differenz der beiden Grenzwerte, also $\varphi_m + \varphi_n$, ist das Maximum der Polarisation. Wie der Werth von φ_n die Länge des aufsteigenden Astes unserer Curve, so bestimmt der von φ_m die des absteigenden. Ob diese beiden charakteristischen Grössen voneinander abhängig sind oder nicht, darüber lässt sich für jetzt aus dem geringen zuverlässigen Beobachtungsmaterial noch nichts schliessen. Das aber ist eben darum sicher, dass man aus dem Fehlen bez. der geringen Ausbildung des absteigenden Astes kein Argument gegen unsere Theorie hernehmen kann, wie man es wohl gethan hat. Insbesondere Erhöhung der Temperatur scheint φ_m und damit den absteigenden Ast stark zu verkleinern.

Nach alledem genügt die *ursprüngliche* Lippmann-Helmholtz'sche Theorie, wie man sie kurz durch die Gleichung

$$T = T_n - k(A - \varphi_n)^2$$

darstellen kann, allerdings nicht, um die Beobachtungsergebnisse zusammenzufassen, ich halte aber den Beweis *dafür* noch nicht erbracht, dass auch die im Vorstehenden dargelegte, eigentlich selbstverständliche *Erweiterung* dazu nicht ausreicht. Neue sorgfältige Versuche müssen hier entscheiden.

Die entgegenstehende *Leitungsstromtheorie* von Warburg¹⁾ gibt keinerlei Formel für den eigentlichen capillarelectrischen Vorgang, für T als Function von A , ihre insbesondere von G. Meyer²⁾ erstrebte Begründung ist dadurch schon sehr erleichtert. Die Heranziehung von Messungen an Tropfelectroden

1) E. Warburg, Wied. Ann. **41**. p. 1. 1890.

2) G. Meyer, Wied. Ann. **56**. p. 680. 1895.

genügt, um die oben erwähnten, zuerst von Rothmund nachgewiesenen Abweichungen sehr herabzudrücken. Ich kann daraus aber nicht schliessen, dass die „Leitungsstromtheorie des Capillarelectrometers den Thatsachen besser gerecht wird als die Ladungsstromtheorie“, denn durch jene Heranziehung haben sich aus der zu prüfenden Gleichung gerade jene Glieder fort, über die die erstere Theorie gar keine, die letztere sehr bestimmte Aussagen macht, nämlich die Potentialdifferenzen an einer zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirten Electrode, die man *allgemein* als identisch ansieht mit denen einer gut functionirenden Tropfelectrode. Im übrigen möchte ich, was die Erklärungsweise der Leitungsstromtheorie anlangt, auf meine früheren Ausführungen verweisen. Die Stellung der beiden Theorien zu einander wird durch die auch von Nernst citirte Bemerkung Luggins¹⁾, „dass die von Helmholtz'sche Theorie einfache Gesetzmässigkeiten fordere, die sich nicht überall erfüllt zeigen, während die chemischen Theorien nicht im Stande sind, die gefundenen einfachen Gesetzmässigkeiten zu erklären“, nur in ihrem zweiten Theile völlig treffend gekennzeichnet.

Mit der Warburg'schen Theorie verwandt ist die von Nernst selbst vertretene Auffassung der electrocapillaren Erscheinungen²⁾, die sich vielfach mit der von Ostwald³⁾ deckt; danach ist „im Sinne der Auffassung von Helmholtz“ die Oberflächenspannung einer Quecksilberelectrode nur abhängig von ihrer Potentialdifferenz, diese aber andererseits völlig bestimmt durch die jeweilige Concentration der Hg-Ionen an der Kathode gemäss der bekannten von Nernst abgeleiteten logarithmischen Formel. Die Rolle der unabhängigen Veränderlichen spielt also hier nicht die polarisirende electromotorische Kraft, sondern jene Ionenconcentration, der experimentellen Behandlungsweise, wie mir scheint, wenig entsprechend.

Ich glaube, dass eine solche Anwendung der osmotischen Theorie nur dann am Platze ist, wenn es sich darum handelt, über die Abhängigkeit der experimentell auf dem eingangs besprochenen Wege bestimmten natürlichen Potentialdifferenz φ ,

1) H. Luggin, Zeitschr. f. physik. Chem. **16**. p. 677. 1895.

2) W. Nernst, l. c.

3) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. **16**. p. 180. (Ref.). 1895.

von anderen Zustandsgrößen etwas auszusagen. Die logarithmische Formel gibt dann die Beziehung zwischen φ_n und der Concentration c_n der Hg-Ionen im natürlichen Gleichgewichtszustand. Nun gilt für die zugehörige natürliche Oberflächenspannung T_n die Gleichung:

$$T_n = T_m - k \varphi_n^2;$$

ferner scheint es nach den bisherigen Messungen, dass die beiden Constanten T_m und k von der Natur der Lösung unabhängig sind; T_n wäre dann für eine jede Lösung durch deren φ_n allein völlig bestimmt, wie das Lippmann und Paschen hervorheben, und nun erst könnte man mit Nernst weiter schliessen, dass T_n nur von c_n abhängt, derart, dass es mit abnehmender Löslichkeit der Quecksilbersalze zunimmt bis zu einem Maximum, um dann wieder zu sinken.

Nur für *solche* Erörterungen möchte ich die osmotische Theorie herangezogen wissen; der Weg, auf dem φ_n experimentell zu ermitteln, ist nach meinen obigen Darlegungen ohne sie völlig gegeben.

Noch ein allgemeiner Gesichtspunkt verdient hervorgehoben zu werden: man kann, meine ich, nicht sagen, dass die osmotische Theorie Potentialdifferenzen, wie etwa φ_n , zu berechnen lehre. Lediglich über ihre *Änderung* mit veränderlicher Concentration (der umkehrbaren Ionen) sagt sie etwas aus, gerade wie sie auch nur *Änderungen* des Gefrierpunkts, Siedepunkts, der Dampfspannung zu berechnen lehrt. Berücksichtigt man das, so kommt man schon von selbst zu einer zurückhaltenden Auffassung der ganzen Frage nach der Bedeutung der als electrolytische Lösungstension bezeichneten Integrationsconstanten.

Ich wollte im Vorstehenden zeigen, unter welchen Gesichtspunkten meiner Meinung nach die Frage der Berührungselectricität auf unserm Specialgebiet zu behandeln ist: Die näher besprochene Anwendung der Lippmann-Helmholtz'schen Theorie wird die richtigen Werthe der Contactpotentialdifferenzen liefern, sie wird weiter zeigen, ob thatsächlich, wie es fast scheint, die Constante k („Initialcapacität“) *einen* allgemeingültigen Werth hat, und dadurch vielleicht Veranlassung zu weitergehenden Erörterungen geben. Sind an einer

grösseren Anzahl wohldefinirter Lösungen die Werthe für die natürliche Potentialdifferenz φ_n und ebenso für die dem Polarisationsmaximum entsprechende φ_m bestimmt, dann wird man in der Lage sein, einerseits über das gegenseitige Verhältniss dieser beiden Grössen nähere Schlüsse zu ziehen, andererseits über ihre Abhängigkeit von Concentration, Temperatur etc., wobei nun die thermodynamischen Betrachtungen (im Verein mit den osmotischen) die Wege zu weisen haben.

Leipzig, im October 1896.
