

Werk

Titel: Das Problem der Berührungselektricität

Autor: Nernst, W.

Ort: Braunschweig

Jahr: 1896

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0011 | LOG_0851

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte über die Fortschritte auf dem
Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

Unter Mitwirkung

der Professoren Dr. J. Bernstein, Dr. W. Ebstein, Dr. A. v. Koenen,
Dr. Victor Meyer, Dr. B. Schwalbe und anderer Gelehrten

herausgegeben von

Dr. W. Sklarek.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

Durch alle Buchhand-
lungen und Postanstalten
zu beziehen.

Wöchentlich eine Nummer.
Preis vierteljährlich
4 Mark.

XI. Jahrg.

Braunschweig, 28. November 1896.

Nr. 48.

Das Problem der Berührungselektricität.

Von Professor W. Nernst in Göttingen.

Von der Redaction dieser Zeitschrift erging an mich die freundliche Aufforderung, einen Auszug des von mir in der diesjährigen Naturforscherversammlung vorgetragenen Referates über Berührungselektricität zu geben, welches als Beilage zu Wied. Ann., Heft 8, 1896 erschienen ist¹⁾.

Es ist durch viele Beobachtungen sicher gestellt, dass sich an den Berührungsstellen irgend welcher heterogener Substanzen, die irgend eine durch chemische Zusammensetzung, Concentration, Temperatur, Druck und dergleichen bedingte Verschiedenheit aufweisen, Potentialdifferenzen ausbilden; über diejenigen, die beim Contact fester oder flüssiger Körper mit Gasen geweckt werden, lässt sich zur Zeit kaum etwas sicheres sagen, weil sie vor der Hand experimentellen Forschungen wenig zugänglich geworden sind. Wir beschäftigen uns hier demgemäss nur mit den Potentialdifferenzen zwischen Flüssigkeiten unter sich und mit Metallen, die ja auch schon deshalb viel wichtiger sind, weil sie in den galvanischen Elementen zur Wirksamkeit gelangen.

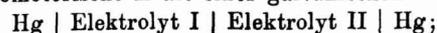
A. Experimentelle Methoden zur Ermittlung von Potentialdifferenzen.

1. Voltas Fundamentalversuch, der die Berührungselektricität zwischen Metallen dadurch nachzuweisen suchte, dass er zwei sich berührende Metallplatten trennte und die Elektricitäten auf den Platten durch das Elektroskop nachwies. Bei diesem Versuche kommen aber, wie wohl gegenwärtig allgemein angenommen wird, secundäre, durch Luftfeuchtigkeit, Potentialdifferenz der Platten gegen Luft und dergleichen bedingte Erscheinungen so sehr in Betracht, dass er keine Beweiskraft besitzt. —

2. Hypothese von Edlund, wonach die Peltier-Wärme der Potentialdifferenz zwischen den Metallen äquivalent ist. Nach dieser Hypothese müsste aber, wie sich thermodynamisch nachweisen lässt, der Peltier-Effect proportional der absoluten Temperatur sein, was keineswegs der Fall ist, so dass die Hypothese sicherlich nicht richtig sein kann. —

¹⁾ Wegen der Literatur sei auf das Originalreferat verwiesen.

3. Theorie der Electrocapillarität von Helmholtz. Wenn man Quecksilber polarisirt, so beeinflusst dies seine Oberflächenspannung, und die Standhöhe des Quecksilbers z. B. in einer Capillare wird dadurch verändert (Capillarelektrometer). Helmholtz nimmt an, dass diese Aenderung bedingt wird durch die Aenderungen der elektrischen Ladungen, welche an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Elektrolyt sich befinden und die ja an allen Berührungsstellen zweier Substanzen vorhanden sein müssen, die ein verschiedenes elektrisches Potential besitzen. Nun werden diese Ladungen vermöge ihrer elektrostatischen Abstossung so wirken, dass sie die Capillarspannung des Quecksilbers zu verkleinern suchen. Wenn man also Quecksilber so polarisirt, dass jene Ladungen verschwinden, so wird seine Oberflächenspannung ein Maximum werden. Ein derartiges Maximum ist schon von Lippmann beobachtet worden, und es zeigt sich, dass dasselbe bei verschiedenen, das Quecksilber berührenden, wässrigen Lösungen bei verschiedenen polarisirenden Kräften liegt. Umgekehrt muss die polarisirende Kraft, welche das Maximum der Capillarität zu erzeugen vermag, die natürliche Potentialdifferenz gerade zum Verschwinden bringen, also ihr gleich sein. Zur Messung combinirt man eine kleine Quecksilberoberfläche mit einer grossen, beschickt diese Zelle mit dem Elektrolyten, dessen Berührungspotential mit Quecksilber gemessen werden soll, und polarisirt so stark, dass die Capillarspannung der kleinen Oberfläche das Maximum erreicht. Die Polarisation der grossen Oberfläche ist so gering, dass sie zu vernachlässigen ist. Rothmund in Leipzig und H. Meyer in Freiburg fanden die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und verschiedenen Lösungen auf diesem Wege in guter Uebereinstimmung. — Um die Potentialdifferenz zwischen zwei Elektrolyten zu bestimmen, misst man die elektromotorische Kraft einer galvanischen Zelle



der Unterschied dieser elektromotorischen Kraft mit den nach obiger Methode bestimmten Potentialdifferenzen Elektrolyt I | Hg und Elektrolyt II | Hg kann nichts anderes als die Potentialdifferenz an der Berührungsschicht der beiden Flüssigkeiten sein.

B. Theoretische Berechnung von Contactpotentialen.

Derartige Rechnungen sind von mir 1889 nach folgenden Ueberlegungen angestellt worden. Wir kennen in vielen Fällen die Gesetze der Bewegung von in Lösung befindlichen Moleculen. Wenden wir diese Gesetze auf die freien Ionen an, deren Theorie Arrhenius bekanntlich gegeben hat (1882), so ergibt sich in sehr vielen Fällen, dass die positiven und negativen Ionen sich von einander trennen müssen. In wägbarer Menge kann diese Trennung aber nicht erfolgen, weil dies eine Anhäufung ganz enormer Mengen freier Elektrizität bedeuten würde, vielmehr setzen die durch spurenweise Trennung der Ionen bewirkten, schon sehr bedeutenden elektrischen Ladungen der weiteren Scheidung der positiven und negativen Ionen ein Ende. Die Grösse dieser Ladungen giebt die Potentialdifferenz. In folgenden Fällen liessen sich bisher solche Ueberlegungen durchführen:

1. Potentialdifferenz zwischen einer verdünnten und einer concentrirten Lösung desselben Elektrolyten. Berühren sich zwei derartige Lösungen, so haben die gelösten Moleculé das Bestreben, von Orten höherer Concentration zu Orten niedriger Concentration zu wandern (osmotischer Druck); die Salzmenge, welche in der Zeiteinheit durch einen gegebenen Querschnitt diffundirt, ist proportional dem Gefälle des osmotischen Druckes und umgekehrt proportional der Reibung, d. h. proportional der Wanderungsgeschwindigkeit. Wenden wir dieses auf die dissociirten Ionen an, so würde infolge der verschiedenen Ionengeschwindigkeiten eine Trennung der positiven und negativen Ionen stattfinden. Diese Trennung ist aber unmöglich wegen der dann auftretenden elektrostatischen Ladungen, d. h. die Mengen positiver und negativer Ionen, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt wandern, müssen einander gleich sein. Es muss also eine Kraft hinzutreten, welche die Ionen mit schnellerer Wanderungsgeschwindigkeit zurückzuhalten sucht, die Bewegung der anderen aber beschleunigt. Diese Kraft ist die an der Berührungsfläche auftretende Potentialdifferenz. Da wir die Menge der langsamer wandernden Ionen, welche durch die vereinte Wirkung des osmotischen Druckes und der Potentialdifferenz getrieben werden, gleich setzen müssen der Menge der schneller wandernden Ionen, die durch den osmotischen Druck minus Potentialdifferenz getrieben werden, so können wir nach dieser Gleichung die Potentialdifferenz aus dem osmotischen Druck (aus den Gasgesetzen berechenbar) und den relativen Wanderungsgeschwindigkeiten (aus Hittorfs Ueberführungszahlen berechenbar) bestimmen.

Die Verallgemeinerung der so aufgestellten Gleichungen liefert die Theorie der Potentialdifferenz zwischen beliebigen verdünnten Lösungen (Planck). Bei concentrirteren Lösungen werden secundäre Erscheinungen (unvollständige Dissociation etc.) zu be-

rücksichtigen sein. — Die experimentellen Untersuchungen scheinen ausnahmslos diese Theorie zu bestätigen; der Mechanismus der galvanischen Stromerzeugung in Flüssigkeiten scheint dadurch ziemlich vollkommen klargelegt.

2. Potentialdifferenz zwischen Stellen verschiedener Temperatur einer Lösung. Soret fand, dass in einer Lösung die gelösten Moleculé das Bestreben haben, mit dem Temperaturgefälle von wärmeren zu kälteren Stellen zu wandern, d. h. sich zu entmischen. Dieses Phänomen, auf die Ionen angewandt, ergibt, dass zu den unter B. 1. genannten treibenden Kräften eine dritte hinzutritt. Dieselbe wird proportional dem Temperaturabfall und einer den verschiedenen Ionen eigenthümlichen Constanten sein. Experimentaluntersuchungen darüber sind in meinem Institut im Gange, aber noch nicht abgeschlossen.

3. Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen in nicht mischbaren Lösungsmitteln. Zwischen Wasser und Benzol z. B. vertheilt sich jeder in beiden lösliche Stoff in bestimmtem Concentrationsverhältniss (Vertheilungssatz). Dasselbe wird für die Ionen der Fall sein, doch wird das Vertheilungsverhältniss bei denselben verschieden sein. Da dieses eine Trennung der Ionen, also wiederum Elektrizitätsscheidung hervorrufen würde, muss eine Potentialdifferenz regulirend auftreten. Experimentelle Belege hierfür fehlen.

4. Potentialdifferenz zwischen Metall und verdünnter Lösung. Analog der Tendenz eines Salzes, sich in einem Lösungsmittel zu lösen, wird auch ein in einer Lösung befindliches Metall das Bestreben haben, in die Lösung zu gehen (Lösungstension); bei den Metallen sind aber im Gegensatz zu anderen Substanzen die Producte der Auflösung in gleichem Sinne elektrisch geladen (positive Ionen). Da sich hierdurch das Metall negativ, die Flüssigkeit positiv laden muss, wird diese Lösung nur in unweigerbaren Mengen stattfinden können¹⁾. Sind andererseits in der Lösung Ionen des betreffenden Metalls vorhanden, so wird der auf diese Ionen wirkende osmotische Druck dieselben auf dem Metall niederzuschlagen suchen, und zwar wird das Bestreben desto grösser sein, je concentrirter die Lösung ist. Die Differenz dieser beiden Kräfte entspricht der Potentialdifferenz. Nehmen wir auch hier mit van't Hoff und Arrhenius an, dass die Ionen den Gasgesetzen gehorchen, so können wir die Potentialdifferenz berechnen, und zwar ergibt sie sich proportional dem natürlichen Logarithmus des Verhältnisses von Lösungstension zu osmotischem Druck (oder, was für die experimentelle Bestimmung bequemer und aus obigem Verhältniss leicht abzuleiten ist, des Verhältnisses der Concentration, bei welcher keine Potentialdifferenz auftreten würde, zu der vorhandenen Concentration) und der absoluten

¹⁾ Bei wassereretzenden Metallen, wie z. B. Natrium, vermittelt der Wasserstoff den Ausgleich der Ladungen.