

Die Elektrodenpotentiale und das Lösungsmittel.

Von

A. E. Brodsky.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 25.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich die allgemeine thermodynamische Theorie des Einflusses des Lösungsmittels auf das chemische Gleichgewicht entwickelt und diese Theorie auf den speziellen Fall der EMK ausgedehnt. Es stehen die theoretischen Schlussfolgerungen, wie es mir zu beweisen gelang, in vollem Einklange mit dem Experiment.

Von Vorstellungen über den Mechanismus des stromliefernden Vorgangs wurden dabei keine Anwendungen gemacht, da die EMK nach den thermodynamischen Grundgesetzen lediglich als Mass der freien Energien der stromliefernden Reaktionen betrachtet werden können.

Die osmotische Theorie der galvanischen Ketten von Nernst gibt aber einen tieferen Einblick in die Vorgänge, die mit der Stromerzeugung verknüpft sind und erlaubt weitere Schlussfolgerungen, nicht nur über die Änderung der gesamten EMK, sondern auch der Einzelpotentiale mit dem Lösungsmittel, die auch gut vom Experiment bestätigt werden.

Obwohl die Studien theoretisch wie auch experimentell noch bei weitem nicht beendet sind, lassen sich schon jetzt einige interessante Folgerungen feststellen, die ich weiter unten teilweise als vorläufige mitteile.

I. Theoretische Betrachtungen.

Die Frage nach der Abhängigkeit der elektrolytischen Lösungstension, also auch des Elektrodenpotentials von dem Lösungsmittel, wurde zuerst von Luther²⁾ behandelt. Diese Abhängigkeit wurde aber überhaupt von Abegg und Neustadt³⁾ bestritten. Sie suchten nämlich, aber ohne grossen Erfolg, die Unabhängigkeit der elektrolytischen

¹⁾ Siehe die vorangehende Abhandlung S. 1.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 529 (1896).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 486 (1910); J. Neustadt, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 866 (1910); Diss. Breslau 1910.