

Über den motoelektrischen Effekt

Von

Wolf J. Müller und Kamillo Konopicky

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der
Technischen Hochschule in Wien

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Als motoelektrischen Effekt bezeichnet man die Erscheinung, daß in einer kurzgeschlossenen Zelle, welche aus zwei gleichen Elektroden, die in denselben Elektrolyten tauchen, besteht, beim Bewegen einer Elektrode ein Strom auftritt. Diesem Effekt gleichzusetzen sind die Erscheinungen, welche man beim ungleichmäßigen Eintauchen zweier gleichartiger kurzgeschlossener Elektroden in einem Elektrolyten erhält.

In neuerer Zeit hat sich E b b e c k e¹, von welchem der eine von uns auf diese Erscheinungen aufmerksam gemacht wurde, mit Versuchen über diesen Effekt beschäftigt — er benutzte ihn als Modellversuch für physiologische Wirkungen — und hat eine Reihe von Versuchen beschrieben, deren Deutung jedoch nicht gegeben wurde. Er schreibt über die Frage der Erklärung dieses Effektes folgendes:

„Wenn sie (die motoelektrische Erscheinung) dennoch wieder aus dem Blickfeld der Wissenschaft verschwand, so liegt das zum Teil wohl daran, daß viele kleine Einzelheiten ohne rechten inneren Zusammenhang unerklärlich nebeneinanderstanden, zum anderen Teil daran, daß die moderne Theorie über die Entstehung elektromotorischer Kräfte und die galvanischen Elemente dieser Tatsachen nicht bedarf. Dennoch scheinen sie mir für die Kenntnis von Oberflächenschichten und elektrischen Doppelschichten von größter Bedeutung, also gerade für solche Fragen, welche die Physiologie besonders angehen, zumal anerkanntermaßen die semipermeablen Membranen nicht ihrer stofflichen Natur, wohl aber ihrer elektrischen Wirkung nach mit Metalloberflächen weitgehend vergleichbar sind.“

Auch aus der von ihm angeführten früheren Literatur, welche in W i e d e m a n n, Galvanismus, zusammengestellt ist, ist ein einfaches Bild, welches eine theoretische Deutung des Effektes zuläßt, nicht zu gewinnen. Ferner ist der motoelektrische Effekt in neuerer Zeit in einer Arbeit von K i s t i a k o w s k i² erwähnt, welcher die Erscheinung mit Passivierungsvorgängen in Parallele setzt.

¹ Literaturzusammenstellung findet sich am Ende, die Zahlen beziehen sich auf die dortige Numerierung. — Siehe 35.

² Siehe 34.

Ebenfalls als motoelektrischer Effekt anzusprechen ist eine Beobachtung von Finkelstein³, daß das Potential einer Eisenelektrode, welche in einem Elektrolyten von Ferro-Ferrisalz rotiert, eine, wenn auch kleine, Veränderung erfährt.

Es soll im nachstehenden versucht werden, eine Erklärung dieses Tatsachenkomplexes auf Grund der heutigen Kenntnisse über die galvanische Stromerzeugung zu geben.

Wenn man das bisher vorliegende Versuchsmaterial kritisch sichtet, so gelingt es, einige Erscheinungskomplexe aus der Verworrenheit der Tatsachen mit genügender Klarheit zu isolieren:

1. Ein stärkerer motoelektrischer Effekt tritt nur bei angreifbaren Elektroden auf.

2. Alle Erscheinungen, die die Diffusion zwischen Elektrode und Elektrolyten erschweren oder eine ziemlich gleichmäßige Diffusion bei den Elektroden bewirken (z. B. Kochen), verkleinern den motoelektrischen Effekt.

Hieraus geht hervor, daß die Ursache des motoelektrischen Effektes in der bei einer ruhenden und bewegten Elektrode verschieden großen Diffusion zwischen dem Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche zu suchen ist. Die geänderte Diffusion bewirkt eine Konzentrationsänderung in der Adhäsionsschicht, wodurch wieder eine Potentialänderung bewirkt wird. Es ist demnach zuerst die Frage zu untersuchen, welcher Art die Konzentrationsänderungen sein können, die an einer bewegten Elektrode auftreten.

Die Richtung des motoelektrischen Effektes hängt im allgemeinen vom benutzten Metall und vom Elektrolyten ab. Wir bezeichnen von jetzt ab den Effekt als negativ, wenn die bewegte Elektrode Lösungselektrode, d. h. für den äußeren Strom als negativer Pol fungiert, als positiv, wenn die bewegte Elektrode für den äußeren Strom als positiver Pol fungiert.

Wir betrachten zuerst den einfachen Fall, daß ein Metall in einem Elektrolyten eintaucht, welcher die Metallionen des Metalls nicht enthält. Bei gleichen löslichen Elektroden können Ströme nur dann auftreten, wenn die Konzentration des Elektrolyten an beiden Elektroden an den eigenen Ionen verschieden ist. Taucht man ein derartiges Metall in einen beliebigen Elektrolyten, der das Metallion nicht enthält, so bildet sich um die Elektrode eine Schicht aus, welche das Metallion in relativ hoher Konzentration enthält. So zeigen lösliche Metallelektroden beim Eintauchen in einem Elektrolyten, der das betreffende Ion nicht enthält, ein Potential, welches von dem normalen Potential des Metalls nur verhältnismäßig wenig nach unedleren Werten abweicht. Tauchen wir zwei Elektroden aus dem gleichen Metall in einen Elektrolyten, der das Metallion nicht enthält, so wird sich an jeder Elektrode ein Gleichgewichtszustand einstellen und infolgedessen bei leitender Verbindung der Elek-

³ Siehe 33.

troden kein Strom fließen. Bewegt man eine Elektrode, so wird an ihr durch die erhöhte Diffusion die Konzentration des Metallions in der im Metall anliegenden Adhäsionschicht kleiner, die Elektrode daher gegenüber der ruhenden unedler, d. h. die bewegte Elektrode wird Lösungselektrode. Zu beachten ist hier wie bei den folgenden Erscheinungen, die Tatsache, daß bei der Gleichgewichtseinstellung in der Adhäsionsschicht nicht nur durch den motoelektrischen Strom, sondern auch durch die Lokalströme, u. zw. in weit höherem Ausmaße, Metallionen neu gebildet werden. Dieser motoelektrische Effekt, der durch Änderungen der Ionenkonzentration an der Elektrode hervorgerufen wird (im folgenden wird er kurz als Konzentrationseffekt bezeichnet werden), konnte an Kupfer in Kochsalz und Blei in Kochsalz nachgewiesen werden; allerdings ist die hiedurch bewirkte Potentialdifferenz zwischen bewegter und ruhender Elektrode sehr klein. Auf Einzelheiten der Versuche wird im experimentellen Teil eingegangen werden.

Bei Versuchen, die wir mit Zink in Kochsalzlösung angestellt haben, ergab sich ein positiver Effekt, welcher auch wesentlich größer war als der bei Kupfer und Blei negative Effekt; daraus ist zunächst zu schließen, daß der Effekt beim Zink auf eine andere Art der Konzentrationsänderung am bewegten Draht zurückzuführen ist. Den Grund dafür fanden wir in der Tatsache, daß der Effekt beim Zink außerordentlich stark von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt, während der Effekt beim Kupfer von dieser so gut wie unabhängig war. Es muß also bei dem Vorgang der Gleichgewichtseinstellung von Zink in Kochsalzlösung eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration in der Schicht vor sich gehen. Eine solche Änderung ergibt sich, wenn man annimmt, daß Zinkionen nicht nur unter der Bildung der Doppelschicht in Lösung gehen, sondern daß nebenher auch eine Reaktion $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ vor sich geht. Hiedurch wird die Grenzschicht mit Zinkhydroxyd gesättigt, wodurch die Wasserstoffionenkonzentration in der Umgebung der Elektrode wesentlich kleiner wird als in der umgebenden Lösung. Diffundiert nun durch die Bewegung Lösung in die Grenzschicht ein, so erhalten wir an der bewegten Elektrode eine höhere Wasserstoffionenkonzentration. Der Ausgleich zwischen den Elektroden muß also so vor sich gehen, daß an der bewegten Elektrode Wasserstoffionen sich entladen, während in der nicht bewegten Elektrode die entsprechende Menge Zink in Lösung geht. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Überlegungen ergibt die oben genannte Tatsache, daß der Effekt beim Zink sehr stark von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt, worauf im experimentellen Teil noch näher eingegangen wird.

Wir haben also bis jetzt zwei Ursachen festgestellt, welche einen motoelektrischen Effekt in verschiedener Richtung ergeben.

Aus den Versuchen von Ebbecke ergibt sich, daß der motoelektrische Effekt dann besonders stark wird, wenn der Elektrolyt Oxydationsmittel enthält, u. zw. ist dann die Richtung des motoelektrischen Effekts positiv, d. h. so, daß die bewegte Elektrode als positive Elektrode für den äußeren Strom fungiert. Es ist also zu untersuchen, wie sich die Konzentrationsänderung an einer bewegten Elektrode in diesem Falle vollzieht. Tauchen wir eine angreifbare Elektrode, z. B. Eisen, in eine oxydierende Lösung, welche keine Deckschicht erzeugt, also z. B. Eisen in normale Schwefelsäure, die ein Gemisch von Ferro-Ferrisulfat enthält, so wird an der Elektrode entweder durch chemische Vorgänge oder durch Lokalströme das Ferri-Ion zu Ferro-Ion reduziert. An der Elektrode stellt sich ein Zustand ein, der dadurch gegeben ist, daß die wenigen eindiffundierenden Ferri-Ionen reduziert werden. Verbinden wir zwei solche Elektroden, so ist der Zustand beider Elektroden derselbe, und es fließt kein Strom. Bewegen wir nun eine Elektrode, so tritt durch die erhöhte Diffusion in der Adhäsionsschicht eine Vermehrung der Ferri-Ionen ein. Diese können nun entweder in der Elektrode durch Lokalströme reduziert werden oder aber dadurch reduziert werden, daß von der Elektrode negative Elektronen abgegeben werden, welche in der Kombination dadurch geliefert werden, daß die ruhende Elektrode in Lösung geht, d. h. für den motoelektrischen Strom wird die bewegte Elektrode den positiven Pol darstellen. Dieses einfache Schema ist natürlich auch anwendbar, wenn an Stelle der Ferri-Ionen irgendein anderes Oxydationsmittel im Elektrolyten enthalten ist, u. zw. genügt beim Eisen zur Erzeugung eines schwachen Effekts schon der Sauerstoff, der in einer Kochsalzlösung gelöst ist. Falls die Erklärung des reduzierten Elektrolyten am Eisen richtig ist, müßte eine Elektrode, welche ein höheres Potential als der Elektrolyt besitzt, also diesen aufzuoxydieren imstande ist, den entgegengesetzten, also einen negativen Effekt geben. Dieser Effekt ließ sich verwirklichen, indem zwei Platindrähte mit einer Schicht von Bleisuperoxyd überzogen wurden und als Elektrode in einem ferro-ferrihaltigen Elektrolyten eingesetzt wurde. Beim Bewegen der einen Elektrode zeigte sich ein starker negativer Effekt, der dadurch zustande kam, daß beim Bewegen die Ferrokonzentration in der Elektrode größer wird und der Ausgleich durch Oxydation Ferro zu Ferri erfolgt.

An Stelle der einfachen Bewegung der einen Elektrode, wodurch einmalige Ausschläge, welche schnell zurückgehen, erzeugt werden, kann auch so verfahren werden, daß man eine Elektrode rotieren läßt, während die andere stillsteht und durch die Versuchsanordnung dafür sorgt, daß die Bewegung im Elektrolyten von der einen Elektrode zur anderen nicht oder nur in sehr geringem Maße übertragen wird. Derartige Versuche haben den Vorteil, daß die elektromotorische Kraft des motoelektrischen Effekts einigermaßen konstant wird. Auf diese Art

kann die Änderung des motoelektrischen Effekts bei Konzentrationsänderungen im Elektrolyten leicht verfolgt werden.

Eine solche Versuchsanordnung kann entweder durch ein U-Rohr mit erweitertem Endgefäß, in dessen einem Schenkel die rotierende Elektrode angebracht wird und bei welcher die Flüssigkeitsbewegung auf einem langen Weg durch das U-Rohr vollständig abgedämpft wird, verwirklicht werden, oder in einfacher Weise auch so, daß man als Trog eine größere Kristallsierschale oder ein Becherglas benutzt und auf der einen Seite die rotierende, auf dem gegenüberliegenden Durchmesser die ruhende Elektrode anordnet. Die schwache Flüssigkeitsbewegung, welche von der rotierenden auf die ruhende Elektrode noch übertragen wird, ändert an den Effekten wenig. Endlich kann man natürlich auch so verfahren, daß man die rotierende Elektrode von der ruhenden durch ein Diaphragma trennt. Bei gleichen Elektrolyten und gleichen Metallen ist die Richtung des motoelektrischen Effekts von der gewählten Versuchsanordnung unabhängig.

Um die Natur des Effekts festzustellen, wurden die Versuche einmal in gesättigter Kochsalzlösung angestellt, sodann die Lösung angesäuert und alkalisch gemacht und dieser Einfluß notiert. Drittens wurde dem Elektrolyten ein Oxydationsmittel, gewöhnlich Ferrisalz, und in einem anderen Versuch Wasserstoffsuperoxyd zugegeben und auch hier der Effekt in saurer und alkalischer Lösung verfolgt.

Versuchsteil.

1. Kupfer.

In einer Kochsalzlösung (nahezu gesättigt) ergaben Kupferdrähte kleine, dem Vorzeichen nach wechselnde Effekte. Wurden die Kupferdrähte vor dem Versuch gründlich abgeschmirgelt, so ergab sich ein kleiner, bleibender negativer Effekt, d. h. die

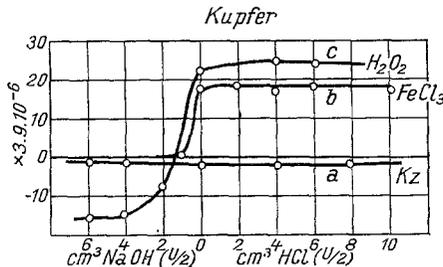


Fig. 1.

bewegte Elektrode wurde zum äußeren negativen Pol der Kombination. Zusatz von Säure oder Alkali ändert, wie die Kurve *a* in Fig. 1 zeigt, nichts oder nur sehr wenig an der Erscheinung. In der Figur ist als Abszisse nach rechts die Anzahl der zuge-

setzten Kubikzentimeter $n/2$ Säure, nach links die Kubikzentimeter $n/2$ Natronlauge aufgetragen. Als Ordinate sind die dem motoelektrischen Effekt entsprechende Stromstärke aufgetragen, u. zw. nach oben die einem positiven, die nach unten einem negativen Effekt entsprechende Stromstärke. Die Kurve *b* wurde erhalten, wenn dem Elektrolyten ungefähr 1 cm^3 Ferrichloridlösung zugefügt wurde. Man sieht, daß der Effekt durch Zugabe der Ferrichloridlösung von negativ zu positiv umschlägt, und daß ein Effekt auf der Säureseite vorhanden ist. Beim Alkalischerwerden wird das als Oxydationsmittel dienende Ferrichlorid ausgefällt. Um die Wirkung eines Oxydationsmittels zu prüfen, welches auch alkalisch einigermaßen beständig ist, wurden die Versuche so angestellt, daß statt des Ferrichlorids 1 cm^3 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wurde. Die Resultate sind in Kurve *c* dargestellt. Das Resultat ist sehr merkwürdig, da der Effekt beim Alkalischerwerden von positiv zu negativ umschlägt. Gleichzeitig bemerkt man, daß an den Elektroden die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds lebhaft wird. Die Erklärung dieses Effektes in alkalischer Lösung ist dieselbe wie die oben erwähnte bei Bleisuperoxyd in Ferro-Ferrilösung. Es bildet sich eine Sauerstoffelektrode aus. Die Sauerstoffkonzentration an der Elektrode wird durch das Rühren herabgesetzt, was nach dem oben Angeführten als negativer Effekt erkannt wird.

2. Zink.

Für die Versuche am Zink machte es wenig aus, ob die Zinkdrähte abgeschmirgelt waren oder nicht. In neutraler Kochsalzlösung zeigte sich ein stark positiver Effekt, dessen Aufklärung, wie oben geschildert, durch Ansäuern und Alkalischemachen der Lösung gelang (Fig. 2). Kurve *a* zeigt den Verlauf

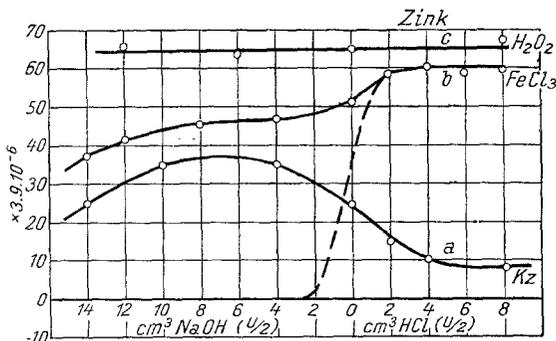


Fig. 2.

des Effektes bei Zusatz von Säure und Alkali. Es ist interessant, daß das Maximum des Effektes nicht im Neutralpunkt, sondern bei Zusatz von etwa 7 cm^3 $n/2$ NaOH liegt. Da beim Versuch 100 cm^3 verwendet wurden, betrug die Normalität beim Maximum etwa 0.035 n . Kurve *c* zeigt das Verhalten in Gegen-

wart eines Oxydationsmittels, nämlich Wasserstoffsuperoxyds. Die Kurve liegt höher und ist von der Wasserstoffionenkonzentration praktisch unabhängig. Verwendet man Eisenchlorid als Oxydationsmittel, so erhält man die Kurve *b*. Beim Überschreiten des Neutralpunktes fällt das als Oxydationsmittel dienende Ferrisalz aus, der Effekt der in alkalischer Lösung zurückbleibt, ist der gleichen Natur, wie die oben für Oxydationsmittel freie Kochsalzlösung geschildert wurde.

3. Eisen.

Der Verlauf des Effektes beim Eisen in Chlornatriumlösung ist in Fig. 3 dargestellt. Der Effekt auf der Säureseite ist ziem-

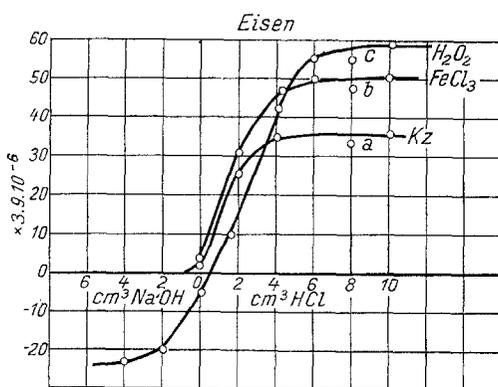


Fig. 3.

lich groß und fällt nach dem Neutralpunkt hin rasch ab und ist auf der alkalischen Seite klein. Das Absinken auf der alkalischen Seite auf Null ist offenbar durch Passivierung des Eisens zu erklären. Ob der Effekt hier ein p_n -Effekt oder ein Oxydationseffekt ist, läßt sich ohne weiteres nicht entscheiden. Kurve *b* entspricht dem Effekt mit Ferrichlorid, welcher wie beim Kupfer verläuft, Kurve *c* dem Effekt mit Wasserstoffsuperoxyd. Hier tritt wie beim Kupfer beim Alkalisichwerden eine Umkehrung des Effektes ein, der sich dadurch erklärt, daß das Eisen in alkalischer Lösung passiv wird und bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd als eine Sauerstoffelektrode ganz analog wie beim Kupfer fungiert.

Die wichtigste Feststellung ist die, daß passives Eisen, wie dies ja auch zu erwarten ist, einen motoelektrischen Effekt nur als Sauerstoffelektrode zeigt. Wie die Natur des Oxydationseffektes von dem Verhältnis Ferro-Ferri in der Lösung abhängt, zeigt Tabelle 1. Verwendet wurde Draht aus Elektrolyteisen.

Tabelle 1.

Eisen.

Fe···	Fe··	$i \cdot 10^6$	Bemerkung:
0	100	ungefähr 0	Kleine Ströme, die manchmal ihre Richtung ändern.
20	80	140	
40	60	180	
60	40	220	
80	20	260	Sehr starke Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit.
100	0	320	

Es zeigte sich, daß der Effekt mit steigendem Gehalt an Ferri-Ionen ansteigt. Die verwendete Lösung war molar auf die Summe der Eisensulfate bezogen. Ob man Sulfat oder Chlorid verwendete, änderte an den Resultaten wenig.

Beim Eisen wurde ferner eine Reihe von Versuchen gemacht, um den ziffermäßigen Anteil des motoelektrischen Effekts an der Gewichtsabnahme von Eisenelektroden in Ferro-Ferri-sulfat, welche Lösung an Schwefelsäure 1 n. war, zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden zunächst die Abnahmen einer ruhenden und einer bewegten Elektrode in der Ferro-Ferri-sulfatlösung bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 2 vereinigt.

Tabelle 2.

Stoff	($mg/cm^2/h$)	bewegt ($mg/cm^2/h$)	i ($mg/cm^2/h$)	% der ruhenden
Weiches C-haltiges Eisen .	110	1095	6·9	6·3
Stahl	97·5	889	7·9	8·1
Elektrolyteisen, etwas Cu niedergeschlagen	59	609	5·8	9·8
Elektrolyteisen	42	471	5·05	12·0
Gekupfertes Elektrolyteisen	34	368	4·82	14·2

Man sieht, daß die Abnahme sowohl einer nicht bewegten wie einer bewegten Elektrode von dem verwendeten Eisenmaterial stark abhängt. Die Abnahme war in einer gerührten Elektrode ungefähr zehnmal so groß als an der ruhenden, was sich durch die schnellere Erneuerung durch die kleinere Dicke der Diffusionsschicht bei der bewegten Elektrode ohne weiteres erklärt. In Spalte 3 sind die Abnahmen der ruhenden Elektrode berechnet, welche sich aus dem durch das Amperemeter fließenden Strom ergeben, in Spalte 4 sind diese in Prozenten der Abnahme der ruhenden Elektrode ausgedrückt. Man sieht, daß der Betrag im Verhältnis zur Gesamtabnahme ein sehr kleiner ist und daß der Prozentanteil des Stromes um so größer ist, je geringer die gesamte Angreifbarkeit des verwendeten Eisendrahtes war. Den stärksten Angriff erfährt weiches Eisen (Blumendraht), wesentlich geringer war der Angriff auf Drähte aus Elektrolyteisen. Die Legierung von $\frac{1}{2}$ % Kupfer setzt den Angriff noch weiter herunter, während ein Zusatz von Kupfer zur Lösung im Sinne der Lokalelementtheorie den Angriff erhöht.

4. Nickel.

Die Resultate sind in Fig. 4 dargestellt. In reiner Kochsalzlösung gibt Nickel entsprechend der Kurve *a* einen außerordentlich kleinen negativen Effekt, welcher vom p_h unabhängig ist. Mit Ferrichlorid ergibt sich in saurer Lösung ein stark positiver Effekt, welcher beim Neutralpunkt in einen negativen Effekt umschlägt. Die Erklärung ist die gleiche wie bei den vorgenannten Metallen.

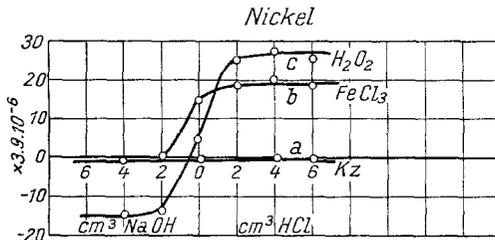


Fig. 4.

5. Blei.

Die Resultate in Blei sind in Fig. 5 dargestellt. In reiner Kochsalzlösung ergibt sich ein schwach negativer Effekt (Kurve *a*), welcher vom p_h unabhängig ist. Mit Eisenchlorid und Wasserstoffsperoxyd (*b* und *c*) verhält es sich wie mit allen vorher genannten Metallen, außer Zink.

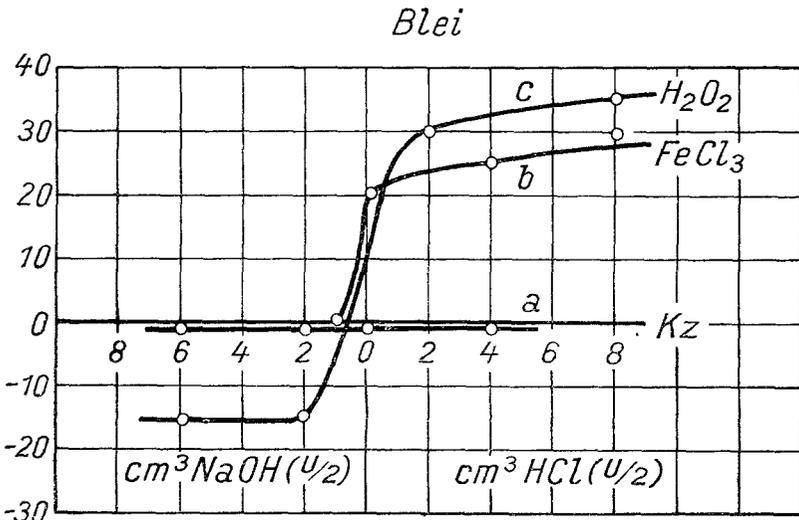


Fig. 5.

6. Silber.

Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 6 dargestellt. In Kochsalzlösung ist der Effekt verschwindend klein und unabhängig vom p_{H} . Beim Zusatz von Ferrichlorid und Wasserstoffsuperoxyd (Kurve *b* und *c*) erhält man analoge Resultate wie bei den vorher genannten Metallen außer Zink.

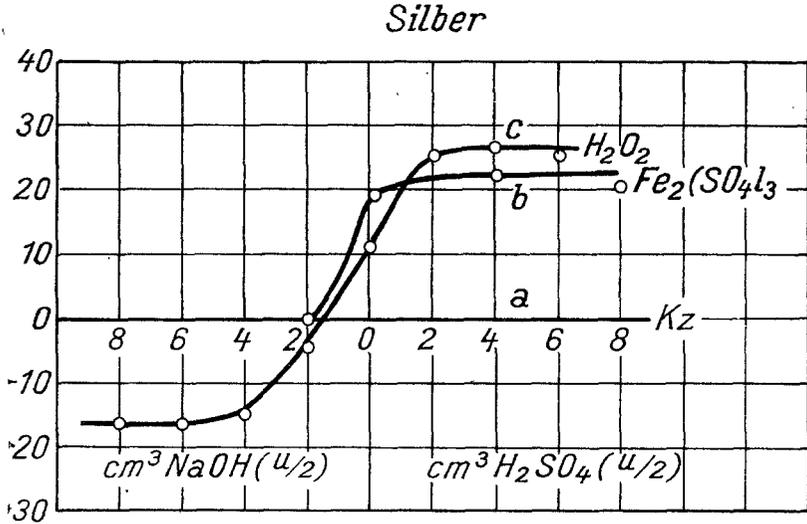


Fig. 6.

Bleisuperoxyd.

Die Elektrode wurde so hergestellt, daß Platindraht in einer Bleiazetatlösung, in bekannter Weise mit einer Bleisuperoxydschicht versehen, gut ausgewaschen wird und als Elektrode eingesetzt wurde. In der folgenden Tabelle 3 ist die Abhängigkeit

Tabelle 3.

		Bleisuperoxyd.		
Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺	$i \cdot 10^6$		Bemerkung:
0	100	-500		Starke Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit.
20	80	-410		
40	60	-340		
60	40	-290		Kleine Ströme, die von Zufälligkeiten abhängen.
80	20	-230		
100	0	ungefähr 0		

des Effektes von der Ferrikoncentration verzeichnet. Man sieht ohne weiteres, daß in der reinen Ferrolösung der Effekt am größten ist, während er in einer reinen Ferrilösung beinahe auf Null zurückgeht. Der Effekt ist in allen Fällen, wie zu erwarten war, negativ und stellt das Gegenstück zu den am Eisen beobachteten Effekten dar.

Allgemeine Resultate der Versuche.

Die Versuche an den verschiedenen Metallen ergaben ein durchaus einheitliches Bild des motoelektrischen Effektes und stellen die oben angestellten theoretischen Überlegungen ziemlich sicher.

Jeder motoelektrische Effekt ist darauf zurückzuführen, daß beim Bewegen einer Elektrode in der Lösung Konzentrationsänderungen in der Diffusionsschicht Metall-Elektrolyteintritt. Diese Konzentrationsverschiebungen bewirken eine Reaktion der Elektrode mit dem Elektrolyten der Diffusionsschicht, durch welche die Elektrode den Gleichgewichtszustand, der sich an der ruhenden Elektrode einstellt, wieder herzustellen sucht. Ist die bewegte Elektrode mit einer ruhenden leitend verbunden, so wird dieser Ausgleich elektrochemisch wirksam und bedingt das Auftreten des motoelektrischen Effektes. Die auftretenden elektromotorischen Kräfte sind sehr gering. (Aus dem Widerstand des Stromkreises und der Stromstärke berechnet sich größenordnungsmäßig bei den Versuchen mit den verdünnten Oxydationsmitteln bis zu 10 Millivolt, die größten Werte, ca. 50 Millivolt, wurden bei Eisen in reinem Ferrichlorid und Bleisuperoxyd in reinem Ferrochlorid erhalten.) Dies ist in vollständiger Übereinstimmung mit der Tatsache, daß der motoelektrische Effekt, auf Mengen berechnet, nur einen Bruchteil des gesamten Lösungseffektes ausmacht.

Der reine Metallionenkonzentrationseffekt ist in allen Fällen sehr klein, größer ist der p_h -Effekt beim Zink, und am größten sind sowohl positiv wie negativ die Effekte, die sich aus Oxydations- bzw. Reduktionserscheinungen ergeben. Die verschiedenen Effekte können sich überlagern (Passivität). Einen Überblick über die Größe der Effekte und Richtung bei verschiedenen Metallen und verschiedenen Elektrolyten gibt die folgende Tabelle 4,

Tabelle 4.

Metall	Konz.-Eff.	p_h -Eff.	Oxydat.-Eff.		alkalisch
			Fe...	H ₂ O ₂	
Silber. . . .	0	0	+21	+25	-15
Kupfer . . .	-2	0	+20	+25	-15
Nickel . . .	0	0	+20	+27	-15
Blei	-2	0	+26	+34	-16
Eisen	—	+35	+50	+58	-23
Zink	—	+36	+60	+65	+65

in welcher die Resultate der Versuche zusammengestellt sind. Da alle Versuche mit der gleichen Apparatur und der gleichen Rührgeschwindigkeit angestellt wurden, geben die Zahlen, welche die Stromstärke in Ampere $3.9 \cdot 10^{-6}$ angeben, einen direkten

Vergleich der Größenordnung der Effekte. Die Bedeutung der Kolonnen erhellt aus den Überschriften. Ein merklicher Konzentrationseffekt wurde nur an Kupfer und Blei in ungefähr der gleichen Größenordnung beobachtet. Bei wasserzersetzenden Metallen, zu denen auch Eisen zählt, ist der Konzentrationseffekt überdeckt durch den p_h -Effekt, welcher das entgegengesetzte Vorzeichen hat und wesentlich größer ist. Groß ist in allen Fällen der positive Oxydationseffekt in saurer Lösung. Er zeigt ein deutliches Ansteigen mit der Stellung des Metalles in der Spannungsreihe in der Art, daß der Effekt um so größer wird, je unedler das Metall wird. Denselben Effekt in alkalischer Lösung zeigt nur das Zink, bei welchem offenbar auch in alkalischer Lösung eventuell Passivität verursachende Deckschichten weggelöst werden. Bei allen anderen Metallen wird der Oxydationseffekt in alkalischer Lösung negativ, u. zw. ist die Größenordnung, wie zu erwarten, bei allen Metallen die gleiche.

Zusammenfassung.

Unter motoelektrischem Effekt versteht man die Erscheinung, daß in einer kurzgeschlossenen Kette, welche aus zwei gleichartigen Elektroden im gleichen Elektrolyten besteht, beim Bewegen oder Eintauchen einer Elektrode ein galvanischer Strom auftritt. Für die Untersuchung erwies es sich als zweckmäßig, an Stelle des diskontinuierlichen Bewegens das Verhalten einer rotierenden Elektrode, welche gegen eine ruhende im gleichen Elektrolyten geschaltet war, zu untersuchen. Der motoelektrische Effekt ist darauf zurückzuführen, daß sich in einer ruhenden Elektrode in einem beliebigen Elektrolyten ein Gleichgewichtszustand zwischen Elektrode und der anliegenden Elektrolytschicht, der das Potential bedingt, einstellt. Die Potential-einstellung ist durch die Natur der Elektrode und die Konzentrationsverhältnisse in der dem Metall anliegenden Diffusionsschicht gegeben. Hieraus ergibt sich, daß ein motoelektrischer Effekt nur bei aktiven Elektroden eintreten kann, d. h. bei solchen Elektroden, welche mit dem Elektrolyten in irgendeiner Weise reagieren können. Ideale, unangreifbare Elektroden zeigen keinen motoelektrischen Effekt.

Die Konzentrationsänderungen, welche den motoelektrischen Effekt bedingen, können verschiedener Art sein. Es wurden folgende Typen festgestellt:

1. Bei aktiven Metallelektroden ergibt Bewegung eine Verminderung der Konzentration der Metallionen in der Grenzschicht und damit einen negativen motoelektrischen Effekt, welcher bei Kupfer und Blei festgestellt wurde. Der Effekt ist immer sehr klein und ist unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration.

2. Reagiert das Metall mit dem Elektrolyten unter Zersetzung desselben, wie z. B. Zink, so wird dieser Effekt von einem

zweiten Effekt überlagert. Dieser Effekt besteht darin, daß sich durch chemische Auflösung des Metalls in der Umgebung der Elektrode eine sehr niedrige Wasserstoffionenkonzentration einstellt, welche durch Bewegen der Elektrode erhöht wird. Daraus ergibt sich eine Reaktion an der Elektrode, welche eine Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration bewirkt. Diese Reaktion kann sich dann in einer kurzgeschlossenen Kette elektrochemisch so auswirken, daß an der Elektrode Wasserstoff ausgeschieden wird, während die ruhende Elektrode in Lösung geht, d. h. das Potential der bewegten Elektrode wird positiv (edler). Dieser Effekt hat das umgekehrte Vorzeichen wie der vorgehende. Es ist positiv und in seiner Größe stark abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung.

Ein dritter, von den beiden ersten verschiedener Effekt ergibt sich, wenn der Elektrolyt ein Oxydationsmittel enthält. In diesem Falle bildet sich um die ruhende Elektrode in der Diffusionsschicht durch die chemische oder elektrochemische Wirkung des Metalls auf das Oxydationsmittel eine sehr kleine Konzentration am Oxydationsmittel aus. Durch Bewegen der Elektrode steigt diese Konzentration an. Die Einstellung auf den Gleichgewichtszustand wird sich dann wieder teilweise durch Lokalelemente vollziehen, teilweise in der kurzgeschlossenen Kette, aber so, daß die Reduktion des Oxydationsmittels durch Abgabe von Elektronen aus der Elektrode geschieht, welche durch Inlösunggehen der ruhenden Elektrode geliefert werden. Auch hier zeigt die bewegte Elektrode ein edleres, positives Potential. Der Effekt ist ein positiver und ist, wie die Versuche am Zink zeigen, von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig. Ergibt sich in der Nähe des Neutralpunktes ein Umschlag des Effektes, so beweist das, daß die Elektrode unangreifbar (passiv) wird. An dieser passiven Elektrode tritt ein anderer Effekt ein, welchen wir durch das Verhalten von Bleisuperoxydelektroden in Ferro-Ferrisalzlösungen klarstellten. In diesem Falle tritt eine Oxydation der Ferro-Ionen in der Diffusionsschicht ein, wodurch die Elektrode ein stark positives Potential zeigt. Durch die Bewegung kommen Ferro-Ionen in die Diffusionsschicht, welche entweder durch Lokalströme oder durch den motoelektrischen Strom aufoxydiert werden. Diese Oxydation entspricht der Abgabe eines Elektrons an die Elektrode, woraus folgt, daß dieser Effekt ein negativer ist. Statt des Bleisuperoxyds kann natürlich auch der auf der Elektrode, wie dies *E b b e c k e* am mit Sauerstoff beladenen Platindraht beobachtet, vorhandene Sauerstoff elektromotorisch wirksam sein. Die Stärke dieses Effektes wird durch Anwesenheit von Reduktionsmitteln erhöht.

Dadurch, daß diese Effekte sich unter Umständen überlagern können und daß die Effekte früher nicht unter reinen Versuchsbedingungen untersucht wurden, ergaben sich die weitgehenden Divergenzen in den früheren Angaben. Auf Grund der hier angegebenen Untersuchungsmethoden lassen sich aber

die motoelektrischen Effekte bezüglich ihrer Ursachen in scharf definierte Gruppen einteilen, wodurch auch Übergänge von einer Gruppe zur anderen, wie sie sich z. B. am Zink in Gegenwart von Ferrisalz bei wechselndem p_h zeigen, erklärt werden können.

Literaturverzeichnis.

1. Davy, Phil. Trans. London 3, 1826, S. 393.
2. Marianini, Saggio 1825, Ann. chim. phys. 33, 1826, S. 113; 45, 1830, S. 43 und 121, und Schweigg. Journ. 49, 1827, S. 43.
3. Faraday, Exp. Res. Ser. 17, 1839, § 1919, Anm.
4. Wetzlar, Schweigg. Journ. 58, 1830, S. 302.
5. Oersted, Schweigg. Journ. 33, 1821, S. 163.
6. Henrici, Pogg. Ann. 79, 1850, S. 569.
7. Becquerel, Ann. chim. phys. 23, 1823, S. 135.
8. Walker, Pogg. Ann. 4, 1825, S. 325.
9. Sturgeon, Phil. Mag. 20, S. 99.
10. Henrici, Pogg. Ann. 55, 1842, S. 258.
11. Petrina, Fortschritte der Physik, 1855, S. 420.
12. Fechner, Lehrbuch, 1829, S. 466; Pogg. Ann. 47, 1839, S. 14 ff.
13. Yelin, Gilb. Ann. 73, 1823, S. 365.
14. Munk, Pogg. Ann. 47, 1839, S. 418.
15. Schröder, Pogg. Ann. 54, 1841, S. 57.
16. Gaugain, Compt. rend. 69, 1869, S. 1302 (mit Verwechslung der Bez. + und -, vgl. § 37).
17. Raoult, Ann. chim. phys. (4) 2, 1864, S. 350.
18. Fechner, Pogg. Ann. 47, 1839, S. 15.
19. Henrici, Pogg. Ann. 53, 1843, S. 348.
20. Henrici, Pogg. Ann. 117, 1862, S. 175.
21. De la Rive, Archives de l'Electr. I, S. 214; Pogg. Ann. 54, S. 395.
22. Henrici, Pogg. Ann. 127, 1866, S. 652.
23. Becquerel, Ann. chim. phys. 25, 1825, S. 413.
24. Marianini, Saggio, Ann. chim. phys. 45, 1830, S. 42.
25. Faraday, Exp. Res. Ser. 16, 1827.
26. Schröder, Pogg. Ann. 54, 1841, S. 73 ff.
27. Sturgeon, Recent Exp. Res. 1830, S. 46; Phil. Mag. 20, S. 99.
28. Pogendorff, Pogg. Ann. 49, 1840, S. 42.
29. E. du Bois-Reymond, Sitzb. Ak. Wiss. Berlin 1854, S. 297.
30. Beetz, Pogg. Ann. 79, 1850, S. 103.
31. E. Becquerel, Ann. chim. phys. (3) 44, 1855, S. 401.
32. Adie, Phil. Mag. 31, 1847, S. 355.
33. Finkelstein, Z. physikal. Chem. 39, S. 91.
34. Kistiakovsky, Nernst-Festschrift.
35. Ebbecke, Pflügers Arch. f. Physiologie 211, 1926, S. 511.