

Der Einfluß der Magnetisierung auf galvanische Ketten und chemische Reaktionen*

VON KARL-JOSEPH HANSZEN**

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Münster (Westfalen)

(Z. Naturforsch. 9a, 919—929 [1954]; eingegangen am 14. April 1954)

Die Frage nach dem Einfluß des *homogenen* Magnetfeldes auf die elektromotorische Kraft galvanischer Ketten sowie auf die Wärmetönung und das Gleichgewicht chemischer Reaktionen kann mit Hilfe der klassischen Thermodynamik geklärt werden. Während Wärmetönung und Reaktionsgleichgewicht keine nennenswerte Änderung erleiden, sind durch Anlegen eines starken homogenen Magnetfeldes an geeignete galvanische Ketten EMK-Änderungen von meßbarem Betrag zu erwarten. Ihr experimenteller Nachweis setzt allerdings eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Potentialeinstellung voraus, die nur schwer zu erreichen ist. Das gleiche gilt für den Nachweis einer Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der EMK von der spontanen Magnetisierung ferromagnetischer Bestandteile. — Der Einfluß des *inhomogenen* Magnetfeldes auf die EMK galvanischer Ketten kann unter Verwendung von Ergebnissen der phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse bestimmt werden. Die berechneten Effekte gaben zu einer experimentellen Nachprüfung Anlaß, über die später zu berichten sein wird. — In bezug auf die Änderung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit im Magnetfeld liefert die phänomenologische Theorie keine wesentlichen neuen Erkenntnisse.

Die Gleichgewichtsbedingung zwischen zwei elektrochemischen Phasen im Magnetfeld

Eine galvanische Kette stellt eine Folge von Mischphasen aus neutralen und elektrisch geladenen Bestandteilen dar. In den Elektrolytphasen betrachten wir Lösungsmittel und gelöste Ionenarten, in den Metallphasen Ionengitter und Elektronengas als die aufbauenden Bestandteile. Obwohl das gesamte System gleich viele positive wie negative elektrische Ladungen enthält, weisen die einzelnen Phasen im allgemeinen Ladungsunterschiede gegeneinander auf, die zu elektrischen Potentialdifferenzen zwischen den Phasen führen.

Unsere Betrachtungen seien zunächst auf streng reversibel arbeitende Ketten beschränkt. Wir setzen also voraus, daß sowohl an den Phasengrenzflächen wie auch im Innern der Phasen Gleichgewicht herrscht. Erfahrungsgemäß sind Ketten der genannten Art durch eine Folge von Phasen realisierbar, an deren Grenzfläche nur der Austausch von einigen wenigen gemeinsamen Ionenarten möglich ist. An den Übergängen Metall-Elektrolyt ist diese Forderung oft ohne weiteres erfüllt, an den Übergängen zwischen zwei verschiedenen Elektrolyten kann sie durch Zwischenschalten

einer geeigneten semipermeablen Membran in genügender Annäherung erreicht werden. Unsere Forderungen laufen somit auf die Untersuchung des nichtosmotischen Membrangleichgewichts im Magnetfeld hinaus. Hierbei beschränken wir uns der Kürze wegen auf den wichtigsten Fall, daß nur der Übertritt einer einzigen Ionenart von einer Phase zu einer anderen möglich ist.

Man kann, wie früher ausgeführt wurde¹, immer eine Funktion der willkürlichen Zustandsvariablen angeben, deren verschwindendes Differential bei Konstanzhaltung der Variablen das thermodynamische Gleichgewicht kennzeichnet. Für unser Problem muß zunächst diese Funktion ermittelt werden. Als willkürliche Zustandsvariable betrachten wir die „intensiven Größen“ Temperatur T , Druck p und Magnetfeldstärke \vec{H} . Die elektrischen Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Phasen stellen dagegen keine willkürlichen Zustandsvariablen dar, da sie sich spontan einstellen und bereits durch T, p und \vec{H} festgelegt sind.

Es wurde bereits dargelegt¹, daß die Kennzeichnung der magnetischen Arbeit einerseits durch den Ausdruck

$$dA^*_{\text{magn. rev.}} = -\vec{M} d\vec{H}, \quad (1)$$

* Erweiterter theoretischer Teil der Dissertation: Galvanische Ketten und chemische Reaktionen im Magnetfeld, Münster (Westf.) 1952.

** Jetzt Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

¹ K.-J. Hanßen, Z. Naturforsch. 9a, 323 [1954].



andererseits aber auch durch die Größe

$$dA_{\text{magn. rev.}} = \vec{H} d\vec{M} \quad (2)$$

möglich ist, wenn \vec{M} die Magnetisierung bedeutet. Um die Analogie zu den bekannten Gravitationsketten besser herauszustellen, soll in den folgenden Betrachtungen die Magnetisierungsarbeit gemäß (1) eingeführt werden². Die Gesamtarbeit hat dann die Form

$$dA = -p dV - \vec{M} d\vec{H}, \quad (3)$$

wenn unter V das Volumen verstanden wird.

In diesem Fall lautet die gesuchte Funktion, die über das Gleichgewicht Auskunft gibt¹,

$$G(T, p, \vec{H}) = E - TS + pV, \quad (4)$$

wenn E die Gesamtenergie, S die Entropie bedeutet. Sie stellt eine Verallgemeinerung des Gibbs'schen thermodynamischen Potentials dar. Für das Gleichgewicht bei $T = \text{const}$; $p = \text{const}$; $\vec{H} = \text{const}$ ist also zu fordern:

$$dG_{T,p,\vec{H}} = 0. \quad (5)$$

Wir betrachten jetzt ein System, das aus den beiden Phasen α und β besteht, die sich infolge des spontanen Ionenübertritts der gemeinsamen Ionenart i auf unterschiedlichem elektrostatischem Potential φ^α und φ^β befinden. Unter diesen Umständen setzt sich das thermodynamische Potential G des Gesamtsystems nicht nur aus den Anteilen G^α und G^β der getrennten Phasen zusammen; als zusätzliches Glied muß vielmehr die Wechselwirkungsenergie $\frac{1}{2} (e^\alpha \varphi^\alpha + e^\beta \varphi^\beta)$ mit berücksichtigt werden³. Wegen der vorausgesetzten Elektroneutralität des Gesamtsystems gilt für den Ladungsüberschuß der einzelnen Phasen

$$e^\alpha = -e^\beta. \quad (6)$$

Man kann also für das thermodynamische Potential des Gesamtsystems schreiben

$$G = G^\alpha + G^\beta + \frac{1}{2} e^\alpha (\varphi^\alpha - \varphi^\beta). \quad (7)$$

Die elektrische Potentialdifferenz ($\varphi^\alpha - \varphi^\beta$) ist durch den Ladungsunterschied der beiden Phasen verursacht. Es gilt also die Beziehung

² Gl. (2) führt bei Verwendung des zugehörigen thermodynamischen Potentials $G(T, p, \vec{H}) = E - TS + pV + \vec{H}\vec{M}$ zum gleichen Resultat.

³ Die elektrostatische Energie zählt unter den angegebenen Nebenbedingungen als „freie Energie“,

$$\varphi^\alpha - \varphi^\beta = \frac{1}{C} e^\alpha, \quad (8)$$

wobei C eine Konstante darstellt, die nur von der Geometrie der Phasengrenzfläche abhängt (Kapazität!). Die Gleichgewichtsbedingung für den Fall, daß alle willkürlichen Variablen konstant gehalten werden, lautet somit

$$dG_{T,p,\vec{H}} = dG^\alpha + dG^\beta + \frac{1}{2C} d(e^\alpha)^2 = 0. \quad (9)$$

Hierbei ist zu beachten, daß e^α — und damit auch ($\varphi^\alpha - \varphi^\beta$) — keine unabhängigen Variablen sind, sondern durch den Übertritt der Ionenart i , der auf Grund unserer Membravorstellung die einzige mögliche Variation des Systems darstellt, mitbestimmt sind.

Ein Übertritt von dn_i^α Molen der Ionenart i ist von einem Ladungstransport

$$de^\alpha = z_i f dn_i^\alpha \quad (10)$$

begleitet. Hier ist unter z_i die Wertigkeit, unter f die Faradaysche Zahl zu verstehen. Für den Fall, daß der Übertritt dn_i^α nicht von weiteren Umsetzungen begleitet ist, d. h., daß $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$ gilt, ergibt sich für die virtuelle Verrückung aus dem Gleichgewichtszustand nach (9) die Beziehung

$$dG = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} - \frac{\partial G^\beta}{\partial n_i^\beta} + \frac{e^\alpha}{C} z_i f \right) dn_i^\alpha = 0. \quad (11)$$

Da G^α und G^β homogene Funktionen ersten Grades in den Molzahlen n_1, n_2, \dots, n_N sind, folgt unter Verwendung des Eulerschen Satzes

$$\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} = \bar{g}_i^\alpha; \quad \frac{\partial G^\beta}{\partial n_i^\beta} = \bar{g}_i^\beta. \quad (12)$$

Hier bedeuten \bar{g}_i^α und \bar{g}_i^β die partiellen molaren Potentiale in der Mischphase. Daraus gewinnt man unter Berücksichtigung von (8) die gesuchte Gleichgewichtsbedingung in der Gestalt⁴

$$\bar{g}_i^\alpha - \bar{g}_i^\beta = -z_i f (\varphi^\alpha - \varphi^\beta) \quad (13)$$

bzw. $\bar{g}_i'^\alpha = \bar{g}_i'^\beta$, mit $\bar{g}_i' = \text{af } \bar{g}_i + z_i f \varphi$.

Die Bedingung $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$ ist nur in wenigen Fällen erfüllt. Im Gefolge des Ionenübertritts dn_i^α finden z. B. vor reversiblen Elektroden zweiter Art in der Elektrolytphase β chemische Umsetzungen vom Typus $r_i i + r_k k + r_l l + \dots = 0$ statt. Unter

nicht als innere Energie (vgl. R. Becker, Theorie der Elektrizität, Verlag Teubner, Leipzig u. Berlin 1944, Bd. 1, S. 225 f.).

⁴ Die obigen Darlegungen stellen eine etwas konsequenter als die bisher übliche Ableitung des „elektrochemischen Gleichgewichts“ dar.

$i, k, l \dots$ sind hier die reagierenden Stoffe, unter $v_i, v_k, v_l \dots$ die chemischen Umsetzungszahlen zu verstehen. Diese sind so festgelegt, daß neu entstehende Substanzen positiv, verschwindende aber negativ gezählt werden. In diesem Fall kann man die Gleichgewichtsbedingung in die für die Rechnungen vorteilhafte Gestalt

$$v_i \bar{g}_i^\alpha + v_k \bar{g}_k^\beta + v_l \bar{g}_l^\beta + \dots = -v_i z_i f (\varphi^\alpha - \varphi^\beta) \quad (14)$$

bringen.

Um Weitläufigkeiten in der Notierung zu vermeiden, schließen wir unsere Betrachtungen an die einfachere Bedingung (13) an und teilen die aus (14) folgenden Ergebnisse ohne ausführliche Ableitung mit.

Die elektrische Potentialdifferenz zwischen zwei Phasen und die EMK einer galvanischen Kette im Magnetfeld

Aus den Gleichgewichtsbedingungen soll nun die elektrische Potentialdifferenz ermittelt werden, die sich zwischen den beiden betrachteten Phasen im Magnetfeld einstellt. Hierbei lassen wir zu, daß Druck und Feldstärke in beiden Phasen verschieden sind⁵. Die Temperatur soll aber stets in beiden Phasen gleich sein. Unter diesen Umständen nimmt die Arbeit folgende Form an:

$$dA = -p^\alpha dV^\alpha - \vec{M}^\alpha d\vec{H}^\alpha - p^\beta dV^\beta - \vec{M}^\beta d\vec{H}^\beta. \quad (15)$$

Zunächst betrachten wir den Fall, daß die unabhängigen Variablen p und \vec{H} in beiden Phasen die gleichen Werte p^0 und $\vec{H}=0$ besitzen. Die zugehörigen partiellen molaren Potentiale des gemeinsamen Bestandteils lauten dann

$$\begin{aligned} \bar{g}_i^{\alpha 0}(T, p^0, \vec{H}=0, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{N-1}^\alpha) \\ = (\bar{E}_i - T\bar{S}_i + p\bar{V}_i)^{\alpha 0}, \\ \bar{g}_i^{\beta 0}(T, p^0, \vec{H}=0, x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{N-1}^\beta) \\ = (\bar{E}_i - T\bar{S}_i + p\bar{V}_i)^{\beta 0}. \end{aligned} \quad (16)$$

Unter Konstanthaltung der Molenbrüche x_1, x_2, \dots, x_{N-1} sollen nun die Variablen in der Phase α um die Beträge $dp^\alpha, d\vec{H}^\alpha$, in der Phase β um die Be-

träge $dp^\beta, d\vec{H}^\beta$ verändert werden. Dann berechnet sich die zugehörige Änderung von \bar{g}_i^α und \bar{g}_i^β zu⁶

$$\begin{aligned} d\bar{g}_i^\alpha &= \bar{V}_i^\alpha dp^\alpha - \vec{M}_i^\alpha d\vec{H}^\alpha, \\ d\bar{g}_i^\beta &= \bar{V}_i^\beta dp^\beta - \vec{M}_i^\beta d\vec{H}^\beta. \end{aligned} \quad (17)$$

Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned} \bar{g}_i^\alpha(T, p^0 + dp^\alpha, d\vec{H}^\alpha, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{N-1}^\alpha) \\ = \bar{g}_i^{\alpha 0} + \bar{V}_i^\alpha dp^\alpha - \vec{M}_i^\alpha d\vec{H}^\alpha, \\ \bar{g}_i^\beta(T, p^0 + dp^\beta, d\vec{H}^\beta, x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{N-1}^\beta) \\ = \bar{g}_i^{\beta 0} + \bar{V}_i^\beta dp^\beta - \vec{M}_i^\beta d\vec{H}^\beta. \end{aligned} \quad (18)$$

Wendet man hierauf die Gleichgewichtsbedingung (13) an, so gewinnt man durch Auflösen nach $(\varphi^\alpha - \varphi^\beta)$:

$$(\varphi^\alpha - \varphi^\beta) = -\frac{1}{z_i f} \left\{ (\bar{g}_i^\alpha - \bar{g}_i^\beta)^0 + (\bar{V}_i^\alpha dp^\alpha - \bar{V}_i^\beta dp^\beta) - (\vec{M}_i^\alpha d\vec{H}^\alpha - \vec{M}_i^\beta d\vec{H}^\beta) \right\}. \quad (19)$$

Diese Gleichung stellt die gesuchte Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen dar. Unterscheiden sich die Variablen in beiden Phasen um endliche Beträge, dann erhält (19) die Form

$$\begin{aligned} (\varphi^\alpha - \varphi^\beta) = -\frac{1}{z_i f} \left\{ (\bar{g}_i^\alpha - \bar{g}_i^\beta)^0 + \left(\int_{p=p^0}^{p^\alpha} \bar{V}_i^\alpha dp^\alpha \right) \right. \\ \left. - \int_{p=p^0}^{p^\beta} \bar{V}_i^\beta dp^\beta \right) - \left(\int_{\vec{H}=0}^{\vec{H}^\alpha} \vec{M}_i^\alpha d\vec{H}^\alpha - \int_{\vec{H}=0}^{\vec{H}^\beta} \vec{M}_i^\beta d\vec{H}^\beta \right) \right\}. \end{aligned} \quad (20)$$

Für den Fall, daß chemische Reaktionen an der Grenzfläche ablaufen, gewinnt man unter Verwendung von (14) ganz entsprechend die Beziehung

$$\begin{aligned} (\varphi^\alpha - \varphi^\beta) = -\frac{1}{v_i z_i f} \left\{ (v_i \bar{g}_i^\alpha + v_k \bar{g}_k^\beta + v_l \bar{g}_l^\beta)^0 + \dots \right. \\ \left. + \left(\int_{p=p^0}^{p^\alpha} v_i \bar{V}_i^\alpha dp^\alpha + \int_{p=p^0}^{p^\beta} (v_k \bar{V}_k^\beta + v_l \bar{V}_l^\beta + \dots) dp^\beta \right) \right. \\ \left. - \left(\int_{\vec{H}=0}^{\vec{H}^\alpha} v_i \vec{M}_i^\alpha d\vec{H}^\alpha + \int_{\vec{H}=0}^{\vec{H}^\beta} (v_k \vec{M}_k^\beta + v_l \vec{M}_l^\beta + \dots) d\vec{H}^\beta \right) \right\}. \end{aligned} \quad (21)$$

⁵ Für das Gleichgewicht an einer Membran braucht bekanntlich nicht $p^\alpha = p^\beta$ zu gelten. Offensichtlich gilt für die äußeren Felder \vec{H}^α und \vec{H}^β das gleiche. Auf eine ausführliche Beschreibung dieses Sachverhalts wurde verzichtet, da sie zu keinen neuen Gesichtspunkten führt (vgl. zu dieser Fragestellung R. Haase, Erg. exakt. Naturwiss. 26, 64 [1952]).

⁶ Wie später gezeigt wird, erfährt das chemische Reaktionsgleichgewicht (somit auch das Hydratationsgleichgewicht) durch das Magnetfeld keine nennenswerte Änderung.

Wir nehmen jetzt an, daß eine Reihe von Phasen $\alpha, \beta, \dots, \beta', \alpha'$ in der Form einer offenen Kette hintereinander liegen. An allen Grenzflächen soll für das jeweils potentialbestimmende Ion die Gleichgewichtsbedingung in Form von (13) gelten. Die elektromotorische Kraft $(\varphi^\alpha - \varphi^{\alpha'})$ einer solchen Kette kann man als Summe der Potential-

sprünge an den einzelnen Phasengrenzflächen auffassen⁷. Man kann also schreiben

$$(\varphi^\alpha - \varphi^{\alpha'}) = (\varphi^\alpha - \varphi^\beta) + (\varphi^\beta - \varphi^{\beta'}) + \dots + (\varphi^{\beta'} - \varphi^{\alpha'}) \\ = \text{df} \sum_{(\mu, \nu) = (\alpha, \beta)}^{(\beta', \alpha')} (\varphi^\mu - \varphi^\nu) \quad (22)$$

Unter Berücksichtigung von (20) gelangt man dann zu dem Ausdruck

$$(\varphi^\alpha - \varphi^{\alpha'}) = - \sum_{(\mu, \nu) = (\alpha, \beta)}^{(\beta', \alpha')} \frac{1}{z_i f} \left\{ (\bar{g}_i^\mu - \bar{g}_i^\nu)^0 + \left(\int_{p=p^0}^{p^\mu} \bar{V}_i^\mu dp^\mu - \int_{p=p^0}^{p^\nu} \bar{V}_i^\nu dp^\nu \right) - \left(\int_{\vec{H}=0}^{\vec{H}^\mu} \bar{M}_i^\mu d\vec{H}^\mu - \int_{\vec{H}=0}^{\vec{H}^\nu} \bar{M}_i^\nu d\vec{H}^\nu \right) \right\}. \quad (23)$$

Hier ist über alle Phasengrenzflächen zu summieren. Der Index i bezieht sich auf das für die jeweilige Grenzfläche potentialbestimmende Ion.

Die letzte Gleichung bildet den Ausgangspunkt für die Untersuchung galvanischer Ketten im Magnetfeld. Allerdings muß sie für die Behandlung der Erscheinungen im inhomogenen Magnetfeld wegen des Auftretens von irreversiblen Prozessen noch eine wesentliche Abwandlung erfahren.

Galvanische Ketten im homogenen Magnetfeld

Bei Anwendung der gewonnenen Ergebnisse auf Ketten im homogenen Magnetfeld haben wir in (23) für alle Phasen die gleiche Feldstärke

$$\vec{H}^\alpha = \vec{H}^\beta = \dots = \vec{H}^{\beta'} = \vec{H}^{\alpha'} = \text{df} \vec{H} \quad (24)$$

einzusetzen. Außerdem sollen sich alle Phasen auf gleichem Druck p^0 befinden (z. B. dem der äußeren Atmosphäre, der sich durch Einschalten des Magnetfelds nicht nennenswert ändert). Dann fallen in (23) alle druckabhängigen Glieder weg, und die feldabhängigen Glieder lassen sich zusammenfassen. Wir erhalten

$$(\varphi^\alpha - \varphi^{\alpha'}) = - \sum_{(\mu, \nu) = (\alpha, \beta)}^{(\beta', \alpha')} \frac{1}{z_i f} \left\{ (\bar{g}_i^\mu - \bar{g}_i^\nu)^0 - \int_{\vec{H}=0}^{\vec{H}} (\bar{M}_i^\mu - \bar{M}_i^\nu) d\vec{H} \right\}. \quad (25)$$

Durch Einbringen einer Kette in ein Feld der Stärke \vec{H} ändert sich somit die EMK um den Betrag

⁷ Im allgemeinen versteht man unter der EMK einer galvanischen Kette die elektrische Potentialdifferenz zwischen zwei Endphasen aus dem gleichen Metall. Bestehen die Elektroden der Kette aus unterschiedlichem Material, dann kann der obigen Forderung da-

$$(\varphi^\alpha - \varphi^{\alpha'})_{\vec{H}} = \vec{H} - (\varphi^\alpha - \varphi^{\alpha'})_{\vec{H}=0} \\ = + \sum_{(\mu, \nu) = (\alpha, \beta)}^{(\beta', \alpha')} \frac{1}{z_i f} \int_{\vec{H}=0}^{\vec{H}} (\bar{M}_i^\mu - \bar{M}_i^\nu) d\vec{H}. \quad (26)$$

Experimentell wird im allgemeinen nicht die EMK an den Elektroden gemessen, sondern die Spannungsdifferenz an den Enden eines Kompensators, die sich außerhalb des Feldes befinden. Es wäre also noch zu untersuchen, ob durch die Zuleitungen, die ein Feldgefälle durchlaufen, ein weiterer Effekt entstehen kann. Dieses Problem, das bei der Behandlung von Ketten im inhomogenen Magnetfeld eine gewisse Rolle spielt, ist für Ketten im homogenen Magnetfeld bedeutungslos. Man sieht ohne weiteres, daß sich die fraglichen Effekte gegenseitig wegheben, wenn die Zuleitungen aus dem gleichen Material bestehen, da beide Leitungen das gleiche Feldgefälle im Gegensinn durchlaufen. Wie einfache Überlegungen zeigen, muß dasselbe auch für Zuleitungen aus ungleichen Materialien gelten.

Interessant ist ein Vergleich mit Ketten im Gravitationsfeld. Hebt man eine Kette als Gesamtheit im Schwerfeld vom Potential ψ^0 auf das Potential ψ , dann ergibt sich durch analoge Rechnung für die Änderung der EMK

$$(\varphi^\alpha - \varphi^{\alpha'})_\psi = \psi - (\varphi^\alpha - \varphi^{\alpha'})_{\psi=\psi^0} \\ = - \sum_{(\mu, \nu) = (\alpha, \beta)}^{(\beta', \alpha')} \frac{1}{z_i f} (\bar{m}_i^\mu - \bar{m}_i^\nu) (\psi - \psi^0). \quad (27)$$

Dieser Ausdruck verschwindet aber, da wegen des Satzes von der Erhaltung der Masse für die Atomgewichte die Beziehung

durch genügt werden, daß man die aus gleichem Material bestehenden Zuleitungen als Endphasen der Kette betrachtet und die Berührungspotentiale zwischen Elektroden und Zuleitungen mit zur EMK rechnet.

$$\bar{m}_i'' = \bar{m}_i' \quad (28)$$

gilt, worauf schon Grinnell und Koenig⁸ hingewiesen haben. Der Effekt im homogenen Magnetfeld, der bisher in der Literatur noch nicht behandelt worden ist, hat also darin seine Ursache, daß das pauschale magnetische Moment des potentialbestimmenden Ions in den beiden benachbarten Phasen verschiedene Werte haben kann. In symmetrisch gebauten Ketten heben sich die Effekte an den einzelnen Grenzflächen gegenseitig weg. Zur experimentellen Untersuchung der beschriebenen Erscheinung muß man deshalb auf Ketten zurückgreifen, deren EMK außerhalb des Feldes im allgemeinen nicht verschwindet. — Besonders große Effekte sind bei Ketten mit einer ferromagnetischen Elektrode zu erwarten, da hier erhebliche Magnetisierungsunterschiede des potentialbestimmenden Ions zwischen dem Zustand in der Metall- und der Elektrolytphase vorhanden sind. Diese Ketten sind jedoch zu potentiometrischen Messungen sehr schlecht geeignet. Außerdem ist hier die Bedingung (24) nicht leicht zu erfüllen⁹. Rechtgroße Magnetisierungsänderungen sind aber auch beim Austritt von Ionen aus antiferromagnetischen Elektroden in einen Elektrolyten zu erwarten. Die EMK der Kette $\text{Mn}|\text{Mn}^{++}\text{SO}_4^-, \text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$ ändert sich z. B. nach (26) durch Anlegen eines Feldes von $2,4 \cdot 10^4$ Oersted um $-2,3 \cdot 10^{-6}$ Volt. Orientierende Versuche mit einer solchen Kette führten allerdings zu keinem brauchbaren Ergebnis, da es nicht gelang, eine genügende Konstanz des Potentials zu erreichen.

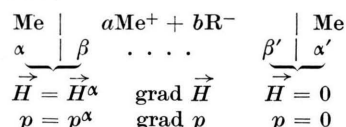
Galvanische Ketten im inhomogenen Magnetfeld

Ketten, die dem Einfluß des inhomogenen Magnetfeldes unterworfen sind, arbeiten nicht mehr streng reversibel: Auf Grund der Kräfte des inhomogenen Feldes beginnen im Elektrolyten Diffusionserscheinungen der Bestandteile in das zugehörige Sedimentationsgleichgewicht. Wegen der unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeiten bilden sich zwischen den geladenen Komponenten im Innern des Elektrolyten elektrische Potentialdifferenzen aus, die ihrerseits eine gegenseitige Angleichung der Sedimentationsgeschwindigkeiten bewirken. Auf diese Weise stellt sich bald ein stationärer Zustand mit einer über längere Zeit konstanten Potentialdifferenz ein. In einer früheren Veröffentlichung¹ wurde gezeigt, daß die phänomenologische Theorie der irreversiblen Prozesse in Übereinstimmung mit älteren „quasireversiblen“ Ableitungen⁸ für diese Potentialdifferenz den Ausdruck

$$\begin{aligned} (\varphi^\beta - \varphi^{\beta'}) &= \int_{\beta'}^{\beta} \text{grad } \varphi \, d\vec{s} \\ &= \int_{\beta'}^{\beta} \sum_{k=1}^l \frac{t_k}{z_k f} (-\bar{V}_k \text{grad } p + \vec{M}_k \text{grad } \vec{H}) \, d\vec{s} \end{aligned} \quad (29)$$

anzugeben vermag. Hierbei ist t_k die Überföhrungszahl; zu summieren ist über alle geladenen Bestandteile des Elektrolyten; die Integration erstreckt sich über einen Weg durch den Elektrolyten von einer Elektrode zur anderen. Diese Formel ist auf einen Zeitraum anwendbar, in dem die Sedimentation noch keine Konzentrationsgradienten hervorgerufen hat. Wie lange nach Anlegen des Feldes diese Bedingung praktisch erfüllt bleibt, hängt von den speziellen Daten des verwendeten Systems ab und ist für jeden Fall gesondert zu prüfen.

Da das inhomogene Magnetfeld in einer galvanischen Kette eine Unsymmetrie hervorruft, ist auch bei solchen Ketten ein Effekt zu erwarten, die außerhalb des Feldes keine resultierende EMK besitzen. Der einfacheren Schreibweise halber behandeln wir nur diesen Spezialfall. Als Beispiel betrachten wir eine Kette aus zwei gleichen Elektroden und einer homogenen Elektrolytlösung des Salzes $S = a\text{Me}^+ + b\text{R}^-$. Die Elektrode α befinde sich in einem Magnetfeld der Stärke \vec{H}^α , die Elektrode α' außerhalb des Feldes. Diese Kette hat also die Form:



Mit den Bedingungen

$$\begin{aligned} \vec{H}^\alpha &= \vec{H}^\beta & ; & \quad p^\alpha = p^\beta & ; & \quad \bar{g}_+^{\alpha 0} = \bar{g}_+^{\alpha' 0} ; \\ \vec{H}^{\alpha'} &= \vec{H}^{\beta'} = 0 & ; & \quad p^{\alpha'} = p^{\beta'} = p^0 & ; & \quad \bar{g}_+^{\beta 0} = \bar{g}_+^{\beta' 0} \end{aligned} \quad (30)$$

erhält man aus (22) und (29) für die EMK nach Anlegen des Feldes

$$\begin{aligned} (\varphi^\alpha - \varphi^{\alpha'}) &= (\varphi^\alpha - \varphi^\beta) + \int_{\beta'}^{\beta} \text{grad } \varphi \, d\vec{s} + (\varphi^{\beta'} - \varphi^{\alpha'}) \\ &= + \frac{1}{z_+ f} \left\{ - \int_{p=p^0}^{p^\alpha} (\bar{V}_+^\alpha - \bar{V}_+^\beta) \, dp + \int_{\vec{H}=0}^{\vec{H}^\alpha} (\vec{M}_+^\alpha - \vec{M}_+^\beta) \, d\vec{H} \right\} \\ &\quad + \int_{\beta'}^{\beta} \left[\frac{t_+}{z_+ f} (-\bar{V}_+ \text{grad } p + \vec{M}_+ \text{grad } \vec{H}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{t_-}{z_- f} (-\bar{V}_- \text{grad } p + \vec{M}_- \text{grad } \vec{H}) \right] d\vec{s}. \end{aligned} \quad (31)$$

⁸ F. O. Koenig, J. phys. Chem. **44**, 101 [1940]. S. W. Grinnell u. F. O. Koenig, J. phys. Chem. **44**, 463 [1940]; **46**, 980 [1942].

⁹ Bei ferromagnetischen Stoffen enthält der Arbeitsbetrag $-\vec{M} \, d\vec{H}$ wegen der auftretenden Hysteresiserscheinungen einen irreversiblen Anteil.

Wegen der besprochenen Schwierigkeiten, die bei der Verwendung von ferromagnetischen Stoffen auftreten, beschränken wir uns in den folgenden Betrachtungen auf nichtferromagnetische Bestandteile. Hier gilt

$$\vec{M}_i = \mu_0 \chi_i \vec{H}, \quad (32)$$

wo μ_0 die Permeabilität des Vakuums und χ die von \vec{H} unabhängige Molsuszeptibilität bedeutet. Außerdem nehmen wir an, daß in der inkompressiblen Lösung praktisch hydrostatisches Gleichgewicht vorliegt¹⁰, d. h.:

$$dp = \mu_0 \frac{\kappa_{L\ddot{o}s}}{2} d(\vec{H}^2). \quad (33)$$

$\kappa_{L\ddot{o}s}$ bedeutet hier die Volumsuszeptibilität der Flüssigkeit. Berücksichtigt man schließlich die Beziehungen

Kompensator	Zuleitung	Elektrode	Elektrolytlösung	Elektrode	Zuleitung	Kompensator
ξ	$\delta \dots \varepsilon$	α	$\beta \dots \beta'$	α'	$\varepsilon' \dots \delta'$	ξ'
$\vec{H} = 0$	$\text{grad } \vec{H}$	$\vec{H} = \vec{H}^\alpha$	$\text{grad } \vec{H}$	$\vec{H} = 0$	$\text{grad } \vec{H}$	
$p = p^0$	$\text{grad } p$	$p = p^\alpha$	$\text{grad } p$	$p = p^0$		

Zwischen δ' und ε' ist keine Potentialdifferenz zu erwarten. Man kann deshalb für die zu messende EMK schreiben

$$(\varphi^\xi - \varphi^{\xi'}) = (\varphi^\xi - \varphi^\delta) + \int_{\delta}^{\xi} \text{grad } \varphi d\vec{s} \quad (36)$$

+ $(\varphi^\varepsilon - \varphi^\alpha) + (\varphi^\alpha - \varphi^{\alpha'}) + (\varphi^{\alpha'} - \varphi^{\varepsilon'}) + (\varphi^{\delta'} - \varphi^{\xi'})$, wobei $(\varphi^\alpha - \varphi^{\alpha'})$ wieder durch (35) gegeben ist.

Da die Leitungselektronen im Metall eine um

$$t_+ + t_- = 1; \quad \chi_s = a\chi_+ + b\chi_-; \quad \chi_{Me} = \chi_+ + z_+ \chi_{el};$$

$$a/b = -z_-/z_+; \quad \bar{V}_s = a\bar{V}_+ + b\bar{V}_-; \quad \bar{V}_{Me} = \bar{V}_+ + z_+ \bar{V}_{el} \quad (34)$$

und vernachlässigt man die geringen örtlichen Unterschiede von \bar{V}_i , χ_i , t_i und $\kappa_{L\ddot{o}s}$ im Innern der Flüssigkeit, dann gewinnt man für die EMK zwischen den Elektroden der Kette den Ausdruck

$$(\varphi^\alpha - \varphi^{\alpha'}) = \frac{\mu_0 (\vec{H}^\alpha)^2}{2z_+ f} \left\{ (\chi_+ - \bar{V}_+ \kappa_{L\ddot{o}s})^\alpha - \frac{t_-}{a} (\chi_s - \bar{V}_s \kappa_{L\ddot{o}s})^{L\ddot{o}s} \right\}. \quad (35)$$

Abschließend muß untersucht werden, ob das Feld- und Druckgefälle in den Zuleitungen zu der Meßstelle, die sich außerhalb des Feldes befindet, einen zusätzlichen Anteil zur EMK liefert. Wir bezeichnen die Kompensator клемmen mit ξ und ξ' , die Zuleitungen mit $\delta \dots \varepsilon$ und $\delta' \dots \varepsilon'$. Unsere Kette hat dann die Form:

Zehnerpotenzen größere Beweglichkeit als die Ionen im Elektrolyten besitzen, wird sich in den Zuleitungen schon nach äußerst kurzer Zeit das Sedimentationsgleichgewicht einstellen, während im Elektrolyten noch der Sedimentationsvorgang abläuft. Für die Elektronen in den Zuleitungen kann somit in Anschluß an (13) die klassische Gleichgewichtsbedingung

$$\int_{\varepsilon}^{\delta} \text{grad } \bar{g}'_{el} d\vec{s} = \int_{\varepsilon}^{\delta} (\bar{V}_{el} \text{grad } p - \vec{M}_{el} \text{grad } \vec{H} + z_{el} f \text{grad } \varphi + \frac{\partial \bar{g}'_{el}}{\partial x_{el}} \text{grad } x_{el}) d\vec{s} = 0 \quad (37)$$

verwendet werden. Hieraus folgt unter Beachtung von (30), (32) und (33) mit $z_{el} = -1 \frac{\text{\AA}_{equiv}}{\text{Mol}}$

$$\int_{\varepsilon}^{\delta} \text{grad } \varphi d\vec{s} = + \frac{\mu_0 (\vec{H}^\alpha)^2}{2f} (\chi_{el} - \bar{V}_{el} \kappa_{L\ddot{o}s})^{zul} + \frac{1}{f} \int_{\varepsilon}^{\delta} \frac{\partial \bar{g}'_{el}}{\partial x_{el}} \text{grad } x_{el} d\vec{s}. \quad (38)$$

Ferner gilt

$$(\varphi^\xi - \varphi^\delta) = \frac{1}{f} \left\{ \bar{g}_{el}^{\xi_0} - \bar{g}_{el}^{\delta_0} \right\};$$

$$(\varphi^\varepsilon - \varphi^\alpha) = \frac{1}{f} \left\{ \bar{g}_{el}^\varepsilon - \frac{\mu_0}{2} (\vec{H}^\alpha)^2 (\chi_{el} - \bar{V}_{el} \kappa_{L\ddot{o}s})^{zul} + \int_{\delta}^{\varepsilon} \frac{\partial \bar{g}'_{el}}{\partial x_{el}} dx_{el} - \bar{g}_{el}^{\alpha_0} + \frac{\mu_0}{2} (\vec{H}^\alpha)^2 (\chi_{el} - \bar{V}_{el} \kappa_{L\ddot{o}s})^\alpha \right\}; \quad (39)$$

$$(\varphi^{\alpha'} - \varphi^{\varepsilon'}) = \frac{1}{f} (\bar{g}_{el}^{\alpha'} - \bar{g}_{el}^{\varepsilon'})^0 \equiv \frac{1}{f} (\bar{g}_{el}^\alpha - \bar{g}_{el}^{\varepsilon'})^0;$$

$$(\varphi^{\delta'} - \varphi^{\xi'}) = \frac{1}{f} (\bar{g}_{el}^{\delta'} - \bar{g}_{el}^{\xi'})^0 \equiv \frac{1}{f} (\bar{g}_{el}^{\varepsilon'} - \bar{g}_{el}^{\xi'})^0.$$

¹⁰ Für das Sedimentationsgleichgewicht kann (33) unter unbedeutenden Vernachlässigungen abgeleitet werden, vgl. (41) ff.

Durch Zusammenfassen dieser Ergebnisse gewinnt man unter Beachtung von (34) für die meßbare EMK den Ausdruck

$$(q^{\xi} - q^{\xi'}) = \frac{\mu_0 (\vec{H}^{\alpha})^2}{2z_+ f} \left\{ (\chi_{\text{Me}} - \bar{V}_{\text{Me}} \kappa_{\text{LÖs}})^{\alpha} - \frac{t_-}{a} (\chi_{\text{S}} - \bar{V}_{\text{S}} \kappa_{\text{LÖs}})^{\text{LÖs}} \right\}, \quad (40)$$

der bereits von Grinnell und Koenig⁹ angegeben wurde. Durch die in dieser Darstellung vorgenommene Präzisierung der Ableitung konnte aber gezeigt werden, daß er nicht die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden α und α' sondern zwi-

sehen den Kompensator клемmen außerhalb des Magnetfeldes wiedergibt.

Unsere bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf einen Zeitpunkt kurz nach Einschalten des Feldes, zu dem sich noch keine Konzentrationsgradienten im Elektrolyten ausgebildet hatten. Jetzt soll der Zustand des endgültigen Sedimentationsgleichgewichts, der einen echten Gleichgewichtszustand darstellt, untersucht werden. Zu seiner Behandlung reichen die Hilfsmittel der klassischen Thermodynamik aus.

Im Innern des Elektrolyten muß in diesem Fall im Anschluß an (13) für jeden Bestandteil die Gleichgewichtsbedingung

$$\int_{\beta'}^{\beta} \text{grad } \bar{g}'_k d\vec{s} = \int_{\beta'}^{\beta} \left((\bar{V}_k \text{grad } p - \vec{M}_k \text{grad } \vec{H} + z_k f \text{grad } \varphi + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial \bar{g}'_k}{\partial x_j} \text{grad } x_j) d\vec{s} = 0 \quad (41)$$

gelten. Durch Multiplikation mit x_k und Summation über alle Bestandteile erhält man hieraus

$$\int_{\beta'}^{\beta} \sum_{k=1}^N x_k (\bar{V}_k \text{grad } p - \vec{M}_k \text{grad } \vec{H} + z_k f \text{grad } \varphi) d\vec{s} = 0. \quad (42)$$

Hierbei wurde die Gibbs-Duhemsche Beziehung

$$\sum_{k=1}^N x_k \frac{\partial \bar{g}_k}{\partial x_j} = 0 \quad (43)$$

verwendet. Unter Berücksichtigung von (32) und

$$z = \text{df} \frac{\sum_{k=1}^N x_k \kappa_k}{\sum_{k=1}^N x_k \bar{V}_k}; \quad e = \text{df} \frac{\sum_{k=1}^N x_k z_k f}{\sum_{k=1}^N x_k \bar{V}_k} \quad (44)$$

gewinnt man aus (42) unter Beachtung der Tatsache, daß das Glied $e \text{grad } \varphi$ vernachlässigt werden kann, weil sowohl e wie auch $\text{grad } \varphi$ kleine Größen sind, die Bedingung des hydrostatischen Gleichgewichts

$$\text{grad } p = \mu_0 \frac{\kappa_{\text{LÖs}}}{2} \text{grad } (\vec{H}^2). \quad (45)$$

Durch Einsetzen dieser Gleichung in (41) erhält man, auf den Bestandteil Me^+ angewandt:

$$\begin{aligned} \int_{\beta'}^{\beta} \text{grad } \varphi d\vec{s} &= \text{df} (q^{\beta} - q^{\beta'})_{\text{S}} \\ &= \frac{1}{z_{\text{Me}} f} \left\{ \frac{\mu_0}{2} (\vec{H}^{\alpha})^2 (\chi_{\text{Me}} - \bar{V}_{\text{Me}} \kappa_{\text{LÖs}})^{\text{LÖs}} - \int_{\beta'}^{\beta} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial \bar{g}_{\text{Me}}}{\partial x_j} \text{grad } x_j d\vec{s} \right\}. \end{aligned} \quad (46)$$

Die Zuleitungen liefern wieder die früheren Anteile. Außerdem gilt für die Elektrodenpotentiale

$$\begin{aligned} (q^{\alpha} - q^{\beta})_{\text{S}} &= \frac{1}{z_+ f} \left\{ -(\bar{g}_+^{\alpha} - \bar{g}_+^{\beta})^0 + \frac{\mu_0}{2} (\vec{H}^{\alpha})^2 [(\chi_+ - \bar{V}_+ \kappa_{\text{LÖs}})^{\alpha} - (\chi_+ - \bar{V}_+ \kappa_{\text{LÖs}})^{\beta}] \right. \\ &\quad \left. + \int_{\beta'}^{\beta} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial \bar{g}_+}{\partial x_j} \text{grad } x_j d\vec{s} \right\}; \quad (47) \\ (q^{\beta'} - q^{\alpha'})_{\text{S}} &= \frac{1}{z_+ f} \left\{ -(\bar{g}_+^{\beta'} - \bar{g}_+^{\alpha'})^0 \right\} \\ &\equiv \frac{1}{z_+ f} \left\{ -(\bar{g}_+^{\beta} - \bar{g}_+^{\alpha})^0 \right\}; \end{aligned}$$

so daß die EMK im Gleichgewichtszustand durch den Ausdruck

$$(q^{\xi} - q^{\xi'})_{\text{S}} = \frac{\mu_0 (\vec{H}^{\alpha})^2}{2z_+ f} (\chi_{\text{Me}} - \bar{V}_{\text{Me}} \kappa_{\text{LÖs}})^{\alpha} \quad (48)$$

wiedergegeben wird.

Zum Schluß soll die EMK für den Fall berechnet werden, daß nach Erreichung des Sedimentationsgleichgewichts im Elektrolyten das Magnetfeld weggenommen wird. Jetzt muß der Elektrolytanteil $(q^{\beta} - q^{\beta'})$ wieder nach der phänomenologischen Theorie

$$(q^{\beta} - q^{\beta'})_0 = - \int_{\beta'}^{\beta} \left(\sum_{k=1}^l \frac{t_k}{z_k f} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial \bar{g}'_k}{\partial x_j} \text{grad } x_j \right) d\vec{s} \quad (49)$$

bestimmt werden. Da die Konzentrationsgradienten durch die vorangegangene Sedimentation ent-

standen sind, kann $(q^\beta - q^{\beta'})_0$ durch (45) ausgedrückt werden. Wir erhalten

$$(q^\beta - q^{\beta'})_0 = (q^\beta - q^{\beta'})_s + \frac{\mu_0 (\vec{H}^\alpha)^2}{2z_+ f} \left\{ -(\chi_+ - \bar{V}_+ \kappa_{L\delta s})^{L\delta s} + \frac{t_-}{a} (\chi_s - \bar{V}_s \kappa_{L\delta s})^{L\delta s} \right\}. \quad (49)$$

Entsprechend gilt

$$\begin{aligned} (q^\alpha - q^\beta)_0 &= \frac{1}{z_+ f} \left\{ -\left[\bar{g}_+^{\alpha 0} - \left(\bar{g}_+^{\beta'} + \int_{\beta'}^{N-1} \sum_{j=1} \frac{\partial \bar{g}_+}{\partial x_j} \text{grad } x_j d\vec{s} \right) \right] \right. \\ &= \frac{1}{z_+ f} \left\{ -(\bar{g}_+^{\alpha 0} - \bar{g}_+^{\beta'}) + \frac{\mu_0}{2} (\vec{H}^\alpha)^2 (\chi_+ - \bar{V}_+ \kappa_{L\delta s})^{L\delta s} \right\} - (q^\beta - q^{\beta'})_s; \\ (q^{\beta'} - q^{\alpha'})_0 &= \frac{1}{z_+ f} \left\{ -(\bar{g}_+^{\beta'} - \bar{g}_+^{\alpha' 0}) \right\} = \frac{1}{z_+ f} \left\{ -(\bar{g}_+^{\beta'} - \bar{g}_+^{\alpha 0}) \right\}; \\ (q^\xi - q^\delta)_0 + (q^{\delta'} - q^{\xi'})_0 &= 0; \quad (q^\varepsilon - q^\alpha)_0 + (q^{\alpha'} - q^{\varepsilon'})_0 = 0; \quad \int_{\varepsilon}^{\delta} \text{grad } q d\vec{s} = \int_{\delta'}^{\varepsilon'} \text{grad } q d\vec{s} = 0 \end{aligned} \quad (50)$$

und für die EMK ¹¹

$$\begin{aligned} (q^\xi - q^{\xi'})_0 &= (q^\alpha - q^{\alpha'})_0 \\ &= \frac{\mu_0 (\vec{H}^\alpha)^2}{2z_+ f} \frac{t_-}{a} (\chi_s - \bar{V}_s \kappa_{L\delta s})^{L\delta s}. \end{aligned} \quad (51)$$

In derselben Weise kann man unter Verwendung der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (14) die zu (40), (47) und (51) analogen Ausdrücke für Ketten mit reversiblen Elektroden zweiter Art gewinnen.

Unsere Ergebnisse lassen folgende Deutung zu: Bringt man die Elektrode α' von ihrem Ort außerhalb des Feldes an den Ort der Elektrode α mit der Feldstärke \vec{H}^α , dann gewinnt man unter Berücksichtigung des Auftriebs im Elektrolyten pro Mol die mechanische Arbeit $\mu_0 (\chi_{Me} - \bar{V}_{Me} \kappa_{L\delta s}) (\vec{H}^\alpha)^2 / 2$. Dieser Betrag ist sowohl in (40) als auch in (47) enthalten. Er stellt den Arbeitsgewinn dar, der durch Auflösen der Elektrode α' im Elektrolyten und gleichzeitiges Abscheiden der entsprechenden Substanzmenge an der Elektrode α pro Molumsatz erzielt werden kann. Im Falle des Sedimentationsgleichgewichts (47) wird durch diesen Ausdruck die EMK exakt beschrieben. Der Elektrolyt befindet sich hier im Gleichgewicht und liefert in dieser Deutung keinen Anteil zur Arbeitsleistung der Kette. — Anders im Zeitraum vor Erreichung des Gleichgewichts. Jetzt kann ein zusätzlicher Anteil, der ohne Arbeitsleistung der Kette durch die Sedimentation des Elektrolyten in Wärme umgesetzt würde, in elektrische Arbeit verwandelt werden: Durch Kurzschluß der Kette wird nämlich die Einstellung der endgültigen Konzentrationsgradienten unter Abscheidungen

bzw. Auflösungen von Elektrodenmaterial beschleunigt. — Der umgekehrte Vorgang im Elektrolyten tritt ein, wenn die Kette nach Erreichen des Sedimentationsgleichgewichts aus dem Felde entfernt wird: In diesem Falle weisen die Elektroden keine Energieunterschiede gegeneinander auf und die EMK ist nach (51) durch den oben beschriebenen Elektrolytanteil, der diesmal mit umgekehrtem Vorzeichen auftritt, vollständig bestimmt.

Theoretische Untersuchungen über den Einfluß des inhomogenen Magnetfeldes auf galvanische Ketten liegen seit älterer Zeit vor. Eine EMK-Änderung auf Grund des verschiedenen Magnetisierungszustands der Elektroden wurde zuerst von Janet¹², dann in eingehenderen Betrachtungen von Duhem¹³ mit den Methoden der klassischen Thermodynamik behandelt. Aus den vorangegangenen Erörterungen geht hervor, daß auf dieser Grundlage keine umfassende Behandlung des in Frage stehenden Problems möglich ist. — Später wurde des öfteren die Vermutung ausgesprochen¹⁴, daß galvanische Ketten, die durch die Einwirkung des Magnetfeldes einer Sedimentation unterworfen sind, in Analogie zu Konzentrationsketten eine EMK aufweisen müssen. Demgegenüber konnte unsere Darstellung zeigen, daß nach vollständiger Ausbildung der Sedimentation die Arbeitsleistung unserer Kette nicht durch den Konzentrationsausgleich des Elektrolyten, sondern durch die Beseitigung des Energieunterschieds der beiden Elektroden ermöglicht wird.

Der Elektrolyt liefert nur einen Beitrag zur EMK, solange er sich noch nicht im Sedimentationsgleichgewicht befindet. In diesem Zusammenhang stellen die galvanischen Ketten im inhomogenen Magnetfeld, wie bereits von Colley¹⁵ vermutet wurde, ein Analogon zu den Gravitationsketten dar. Es ist das Ver-

¹¹ Grinnell u. Koenig leiteten bereits für Gravitationsketten zu (47) u. (51) die entsprechenden Ausdrücke unter der Annahme der „quasireversiblen Leitung“ ab.

¹² P. Janet, J. Phys. Paris (2) 6, 286 [1887].

¹³ P. Duhem, Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse 3, 102 [1888/89].

¹⁴ A. H. Bucherer, Ann. Phys. u. Chem., N. F. 58, 564 [1896], G. Destriau, C. R. Acad. Sci., Paris 210, 697 [1940].

¹⁵ R. Colley, Ann. Phys. u. Chem. 157, 624 [1876].

dienst von Grinnell und Koenig⁹ gewesen, diesen Sachverhalt wiedererkannt zu haben.

Es ist aber nicht notwendig, wie Grinnell und Koenig es in der numerischen Auswertung ihrer Ergebnisse getan haben, die abgeleiteten Formeln nur auf schwache Magnetfelder anzuwenden¹⁶. In starken Feldern, wie sie mit Hilfe von Elektromagneten erzeugt werden können, und unter Verwendung von stark paramagnetischen potentialbestimmenden Substanzen läßt sich aus den angegebenen Formeln eine EMK-Änderung von meßbarem Betrag errechnen. Über die experimentellen Untersuchungen, in denen der besprochene Effekt nachgewiesen werden konnte, wird in einer späteren Arbeit berichtet*.

Galvanische Ketten und spontane Magnetisierung

Wir wenden uns nun einem Effekt zu, der nicht durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes, sondern auf Grund der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung von ferromagnetischen Stoffen hervorgerufen werden kann.

Für den Fall, daß keine äußere Arbeit an der zu untersuchenden Kette geleistet wird, gewinnen wir aus (23)

$$(q^\alpha - q^\alpha') = - \sum_{(\mu, \nu)=(\alpha, \beta)}^{(\beta', \alpha')} \frac{(\bar{g}_i^\mu - \bar{g}_i^\nu)^0}{z_i f}, \quad (52)$$

wo \bar{g}_i^0 Funktion des festgehaltenen Drucks p^0 , der Temperatur T und der Zusammensetzung ist, die ebenfalls konstant gehalten werden soll. Bei einer Temperaturänderung dT wird $d\bar{g}_i^0 = -\bar{s}_i dT$. Daraus resultiert ein Temperaturkoeffizient der EMK

$$\begin{aligned} \frac{d(q^\alpha - q^\alpha')}{dT} &= + \sum_{(\mu, \nu)=(\alpha, \beta)}^{(\beta', \alpha')} \frac{\bar{s}_i^\mu - \bar{s}_i^\nu}{z_i f} \\ &= \sum_{(\mu, \nu)=(\alpha, \beta)}^{(\beta', \alpha')} \frac{1}{z_i f} \int_{T=0}^T \frac{\bar{c}_i^\mu - \bar{c}_i^\nu}{T} dT, \end{aligned} \quad (53)$$

wenn unter \bar{c}_i die partielle molare spezifische Wärme bei konstantem Druck verstanden wird. In die Größe des Temperaturkoeffizienten der EMK bei der Meßtemperatur geht also der gesamte Verlauf der spezifischen Wärmen aller potentialbestimmenden Stoffe vom absoluten Nullpunkt bis zur Meßtemperatur ein. Haben die spezifischen Wärmen Anomalien, wie z. B. bei ferromagnetischen Stoffen, so bewirken diese ebenfalls eine

Anomalie im Temperaturverlauf der EMK, die aber mit thermodynamischen Mitteln allein nicht vollständig zu berechnen ist.

Bei vielen Ketten ist der *normale* Temperaturkoeffizient der EMK, der unter Umständen bereits einen unübersichtlichen Verlauf haben kann, gegenüber der letztgenannten Anomalie so groß, daß diese den gesamten Temperaturverlauf kaum merklich beeinflusst. Einfache Ketten mit sehr geringem Temperaturkoeffizienten dürften deshalb am ehesten zum Nachweis der besprochenen Erscheinungen geeignet sein. Versuche, die aus diesem Grunde¹⁷ an Ketten durchgeführt wurden, deren eine Elektrode aus einer ferromagnetischen, die andere aus einer bei allen Temperaturen nicht ferromagnetischen Nickel-Kupferelektrode¹⁸ bestand, führten allerdings wegen der unzureichenden Reproduzierbarkeit der Legierungspotentiale zu keinem Ergebnis.

Über den in diesem Abschnitt beschriebenen Effekt liegen keine früheren theoretischen Untersuchungen vor. Experimentell hat Krupkowski¹⁹ im Anschluß an seine thermoelektrischen Untersuchungen von Nickel-Kupferlegierungen verschiedener Zusammensetzung auch eine Abhängigkeit der EMK von der spontanen Magnetisierung nachzuweisen versucht. Seine Meßgenauigkeit reichte aber nicht aus, um sichere Einflüsse feststellen zu können.

Die Wärmetönung chemischer Reaktionen im Magnetfeld

An Hand unserer thermodynamischen Ausgangsbeziehungen ist es ebenfalls möglich, den Einfluß des Magnetfeldes auf chemische Reaktionen zu untersuchen. Zunächst soll die Wärmetönung bei einem Formelumsatz der Reaktion $\sum_{i=1}^N \nu_i k_i = 0$ im Magnetfeld unter den Bedingungen T und $p = \text{const}$ ermittelt werden. Für dieses Problem erscheint es angemessen, die Magnetisierungsarbeit in der Form (2) zu verwenden, da diese Größe die Feldenergie kennzeichnet, die in der am Umsatz beteiligten Materie lokalisiert ist²⁰. Das Magnetfeld leistet also an den reagierenden Substanzen die Arbeit $\sum_{i=1}^N \nu_i \int \vec{H} d\vec{M}_i$, die von Null verschieden ist, wenn die Endprodukte eine andere Suszeptibilität als die Ausgangssubstanzen besitzen. Der erste Hauptsatz ist also in der Form

¹⁶ K.-J. Hanßen, Diss. Münster (Westf.) 1952, S. 20ff.

* K.-J. Hanßen, Z. Naturforschg. **9a**, 930 [1954], nachfolgend.

¹⁷ Vgl. K.-J. Hanßen¹⁶, S. 41 ff.

¹⁸ Die Legierungen wurden uns in dankenswerter Weise von den VDM-Halbzeugwerken G. m. b. H., Altena (Westf.) zur Verfügung gestellt.

¹⁹ A. Krupkowski, Rev. Métall. **26** (Mémoires), 131 u. 193 [1929].

²⁰ Die Verwendung von (1) führt zum gleichen Ergebnis, wenn die „potentielle Energie“ $-\vec{M}\vec{H}$ bei der Gesamtenergie mitberücksichtigt wird.

$$\Delta \bar{Q} = \sum_{i=1}^N v_i (\Delta \bar{E}_i + \int p d\bar{V}_i - \int \bar{H} d\bar{M}_i) \quad (54)$$

anzuwenden. Vernachlässigt man die durch Magnetostraktion auftretenden Volumeffekte, dann kann folgende Aufspaltung vorgenommen werden

$$\bar{E}_i = \bar{E}_i'(T, p) + \bar{E}_i''(T, p, \bar{H}). \quad (55)$$

Damit gewinnen wir für die Wärmetönung $\bar{W}_{T, p, \bar{H}=\bar{H}}$ im Feld

$$\begin{aligned} \bar{W}_{T, p, \bar{H}=\bar{H}} &= \Delta \bar{Q}_{T, p, \bar{H}=\bar{H}} \\ &= - \sum_{i=1}^N v_i (\Delta \bar{E}_i' + \Delta \bar{E}_i'' + \int p d\bar{V}_i - \int \bar{H} d\bar{M}_i) \end{aligned} \quad (56)$$

und für die Wärmetönung außerhalb des Feldes

$$\bar{W}_{T, p, \bar{H}=0} = - \sum_{i=1}^N v_i (\Delta \bar{E}_i' + \int p d\bar{V}_i). \quad (57)$$

Die Differenz der letzten beiden Gleichungen stellt gerade die Wärmeeffekte dar, die auftreten würden, wenn die bei der Reaktion verschwindenden Substanzen aus dem Feld entfernt, die neu entstehenden aus dem Unendlichen in das Feld hinein gebracht würden. Eine Berechnung dieser Effekte liegt bereits vor²¹. Speziell für ideale *paramagnetische* Stoffe mit $\Delta \bar{E}_i''=0$ ist die zusätzliche Wärmetönung gleich der Magnetisierungsarbeit. Besitzen die Endprodukte eine größere paramagnetische Suszeptibilität als die Anfangssubstanzen, dann gilt $\bar{W}_{\bar{H}=\bar{H}} > \bar{W}_{\bar{H}=0}$, im umgekehrten Fall $\bar{W}_{\bar{H}=\bar{H}} < \bar{W}_{\bar{H}=0}$. Die Größe des Effekts beträgt höchstens einige 10^{-4} cal/Mol, so daß seine experimentelle Feststellung kaum möglich erscheint. Bei *diamagnetischen* Stoffen ist $\Delta \bar{E}_i'' = + \int \bar{H} d\bar{M}_i$. Hier hat das Magnetfeld also keinen Einfluß auf die Wärmetönung.

Das Gleichgewicht chemischer Reaktionen im Magnetfeld

Die Frage nach dem Einfluß der Magnetisierung auf das chemische Gleichgewicht war bereits bei den Untersuchungen über galvanische Ketten von Interesse. Wir nahmen dort das Ergebnis vorweg.

Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung einer chemischen Reaktion, angewandt auf einen Zustand mit der Feldstärke \bar{H} und dem Druck p^0 , lautet

$$\sum_{i=1}^N v_i \bar{g}_i = \sum_{i=1}^N v_i (\bar{g}_i^0 - \int_{\bar{H}=0}^{\bar{H}} \bar{M}_i d\bar{H}) = 0. \quad (58)$$

Da für die pauschale Magnetisierung kein Erhaltungssatz gilt, verschwindet das letzte Glied im allgemeinen nicht. Damit ist die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Magnetisierung schon nachgewiesen²².

Will man die Gleichgewichtsverschiebung in konkreten Fällen berechnen, so muß man den Einfluß des Magnetfeldes auf die Konstante K des Massenwirkungsgesetzes bestimmen. Da das MWG nur für ideale Gase und sehr verdünnte Lösungen ableitbar ist, müssen wir uns hier auf diese Systeme beschränken. Ferromagnetische Stoffe sind damit aus den weiteren Betrachtungen ausgeschlossen.

Das MWG lautet in seiner allgemeinsten Form

$$\sum_{i=1}^N v_i \ln x_i = - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^N v_i \bar{g}_i^* = \Delta \ln K \quad (59)$$

$$\text{mit } \bar{g}_i = \bar{g}_i^* + RT \ln x_i.$$

R ist hier die Gaskonstante, \bar{g}_i^* das molare chemische Potential der reinen Substanz i . Durch Einsetzen von (58) erhält man unter Berücksichtigung von (32) sofort

$$\ln K = - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^N v_i \left(\bar{g}_i^* - \frac{\mu_0}{2} \chi_i \bar{H}^2 \right). \quad (60)$$

$\ln K$ unterscheidet sich also bei einer Reaktion im Feld gegenüber einer Reaktion außerhalb des Feldes um den Summanden $\sum v_i \mu_0 \chi_i \bar{H}^2 / 2 RT$. Dieser hat bei Zimmertemperatur in den günstigsten Fällen die Größenordnung 10^{-5} , so daß sein Einfluß praktisch nicht in Erscheinung tritt.

Es sei noch erwähnt, daß Mathur²³ aus gaskinetischen Überlegungen $\ln K$ um den Summanden $\text{const} \cdot \sum v_i \chi_i \bar{H}$ erweiterte. Demgegenüber konnte oben eine quadratische Feldabhängigkeit berechnet werden.

Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit im Magnetfeld

Der Einfluß des Magnetfeldes auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann mit Hilfe der klassischen Thermodynamik nicht geklärt werden. Es soll jetzt untersucht werden, ob die phänomenologische Theorie der irreversiblen Prozesse Aussagen

²¹ Vgl. R. Becker u. W. Döring, *Ferromagnetismus*, Springer-Verlag, Berlin 1939, S. 57 ff.

²² Wegen der Massenerhaltung tritt ein entsprechender Effekt im Gravitationsfeld nicht auf.

²³ Vgl. S. S. Bhatnagar u. K. N. Mathur, *Physical Principles and Applications of Magnetochemistry*, London 1935, S. 326.

über diese Frage zuläßt. In den phänomenologischen Ansätzen stellt diese Theorie die Reaktionsgeschwindigkeiten w_r zu den thermodynamischen Potentialen in folgende Beziehung:

$$w_r = -\alpha_r \sum_{i=1}^N r_i \bar{g}_i. \quad (61)$$

Wendet man diese Gleichung einmal für die Reaktion im Magnetfeld, zum anderen außerhalb des Magnetfeldes an, dann gewinnt man für die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Einfluß des Magnetfeldes

$$w_{r_{\vec{H}=\vec{H}}} - w_{r_{\vec{H}=0}} = -\left\{ \alpha_{r_{\vec{H}=\vec{H}}} \sum_{i=1}^N r_i (\bar{g}_i^0 - \int_0^{\vec{H}=\vec{H}} \bar{M} d\vec{H}) - \alpha_{r_{\vec{H}=0}} \sum_{i=1}^N r_i \bar{g}_i^0 \right\}. \quad (62)$$

Die Erfahrung lehrt, daß durch das Magnetfeld oft erhebliche Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit, wie z. B. in der heterogenen Katalyse²⁴, hervorgerufen werden können. Da die Größe $\int \bar{M} d\vec{H}$ in der letzten Gleichung keine entscheidende Rolle spielen kann, müssen diese Erschei-

nungen auf eine Feldabhängigkeit der phänomenologischen Koeffizienten α_r zurückgeführt werden. Für diese kann die phänomenologische Theorie jedoch keine weiteren Aussagen machen. Sie liefert also nur eine Bestätigung der Feststellung von Justi und Vieth²⁴, daß der magnetische Anteil der thermodynamischen Größen zur Erklärung des äußeren magnetokatalytischen Effekts nicht ausreicht.

Eine endgültige Klärung dieser Frage wird nur durch gaskinetische Überlegungen möglich sein. Ältere Untersuchungen zu diesem Thema sind von Bhatnagar, Mathur und Kapur²⁵ durchgeführt worden. Sie nehmen eine Änderung des sterischen Faktors im Magnetfeld an und versuchen hiermit ihr experimentelles Ergebnis, daß gewisse Reaktionen im Magnetfeld schneller verlaufen, wenn für die Suszeptibilitäten gilt $\Sigma \chi_i \text{ Ende} > \Sigma \chi_i \text{ Anfang}$, zu erklären. Eine aus dem gleichen Grunde erhoffte Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit von $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ haben Kornfeld und Klinger²⁶ allerdings nicht nachweisen können²⁷. Eine endgültige theoretische Beantwortung der Frage steht jedenfalls noch aus.

Herrn Dozent Dr. van Calker bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Professor Kratzer für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

²⁴ E. Justi u. G. Vieth, Z. Naturforsch. **8a**, 538 [1953], hier weitere Literaturangaben.

²⁵ S. S. Bhatnagar, K. N. Mathur u. P. L. Kapur, Phil. Mag. (7) **8**, 457 [1929].

²⁶ G. Kornfeld, Naturwiss. **13**, 744 [1925]; **16**, 1029 [1928]; G. Kornfeld u. E. Klinger, Z. Phys. Chem. (B) **4**, 37 [1929].

²⁷ Außerdem liegen einige experimentelle Arbeiten

über den geschwindigkeitsändernden Einfluß des Magnetfeldes vor: H. Schmidt, G. Muhr u. H. Marek, Z. Elektrochem. **51**, 37 [1945], stellten eine Hemmung der Polymerisationsgeschwindigkeit von Styren im Magnetfeld fest. Anderen Autoren gelang es dagegen in neueren Versuchen nicht, einen solchen Effekt nachzuweisen (Literatur bei S. Collins u. W. A. Bryce, J. Chem. Phys. **18**, 1297 [1950]).