

Galvanische Ketten im inhomogenen Magnetfeld*

Von KARL-JOSEPH HANSZEN**

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Münster (Westfalen)

(Z. Naturforschg. 9a, 930—938 [1954]; eingegangen am 20. Juli 1954)

Der Einfluß des inhomogenen Magnetfeldes auf die elektromotorische Kraft galvanischer Ketten, der ein Analogon zu der bekannten EMK-Änderung im Gravitationsfeld darstellt, konnte entsprechend den theoretischen Erwartungen an Ketten mit Elektrolytlösungen aus Mangansalzen nachgewiesen werden. Aus den Messungen ergibt sich ein von der Feldrichtung unabhängiger Effekt, der die Größenordnung von $6 \cdot 10^{-7}$ Volt annimmt, wenn sich die eine Elektrode der Kette in einem Feld von $2,4 \cdot 10^4$ Oersted, die andere außerhalb des Feldes befindet. Die Meßergebnisse liegen etwas niedriger als die theoretisch errechneten Werte. Wie weit diese Abweichungen auf das zeitliche Fortschreiten der Sedimentation zurückzuführen sind, konnte noch nicht endgültig entschieden werden.

Die Vorgänge, die sich unter dem Einfluß des inhomogenen Magnetfeldes in galvanischen Ketten abspielen, besitzen weitgehende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Vorgängen im Gravitationsfeld. Aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, die Behandlung der durch das inhomogene Magnetfeld hervorgerufenen Änderung der elektromotorischen Kraft im Vergleich mit der seit langem bekannten EMK-Änderung im Gravitationsfeld¹ durchzuführen.

Der Einfluß des Schwerkiefeldes auf die elektromotorische Kraft kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: Einerseits besitzen die an Orten mit ungleichem Gravitationspotential liegenden Elektroden ungleiche Anteile an potentieller Energie, die nach den Aussagen der klassischen Thermodynamik die Größe der Elektrodenpotentiale, und damit auch der EMK, mitbestimmen; andererseits führt der unter dem Einfluß des Schwerkiefeldes auftretende Sedimentationsprozeß wegen der ungleichen Beweglichkeit der positiven und negativen Ionen zu elektrischen Potentialdifferenzen im Innern des Elektrolyten, die ebenfalls in den Ausdruck für die EMK eingehen und deren Größe mit Hilfe der phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse bestimmt werden kann. Der Einfluß der Ionenbeweglichkeiten bedingt das Auftreten der Überführungszahl in der Gleichung für

die resultierende EMK. In einfachen Fällen sind alle anderen in die Rechnung eingehenden Größen der Messung zugänglich, so daß die beschriebene Erscheinung zur experimentellen Bestimmung der Überführungszahl verwendet werden kann. Auf diese Weise gelang es Grinnell und Koenig², einen Wert für die Überführungszahl von K^+ zu ermitteln, der mit den Ergebnissen der besten anderen Präzisionsverfahren bis auf 0,5% übereinstimmt. Die gleichen Effekte treten unter dem Einfluß von Trägheitskräften auf³ und wurden bereits vor langerer Zeit zur Bestimmung von Überführungszahlen herangezogen⁴.

Zur experimentellen Ermittlung der beschriebenen Erscheinungen sind zwei EMK-Messungen erforderlich: eine erste Messung, wenn die Kette in einem Gebiet mit gleichem äußeren Feldpotential liegt und eine zweite Messung, wenn sie einem örtlichen Potentialgefälle unterworfen ist. Unter Konstanthaltung aller anderen Bedingungen gibt die Differenz der so gewonnenen Meßwerte den gesuchten Feldanteil der EMK wieder. Die Beobachtung im Schwerkiefeld und Trägheitsfeld macht also eine Lageänderung der Kette zwischen den einzelnen Messungen oder während ihres Verlaufs notwendig. Diese mit gewissen Unsicherheitsfaktoren behaftete Operation erübrigert sich bei der Messung des auf die analogen Vorgänge zurück-

* Experimenteller Teil der Dissertation: Galvanische Ketten und chemische Reaktionen im Magnetfeld, Münster (Westf.) 1952, mit Ergänzungen. Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Nordwestdeutschen Physikalischen Gesellschaft am 25. 4. 1953 in Bad Salzuflen.

** Jetzt Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

¹ R. Colley, Ann. Phys. u. Chem. **157**, 370 u. 624

[1876]; Th. des Coudres, Ann. Phys. u. Chem. N. F. **55**, 213 [1895]; **57**, 232 [1896].

² S. W. Grinnell u. F. O. Koenig, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 682 [1942].

³ R. Colley, Ann. Phys. u. Chem. N. F. **16**, 39 [1882]; **17**, 55 [1882]; Th. des Coudres, Ann. Phys. u. Chem. N. F. **49**, 284 [1893].

⁴ R. C. Tolman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **46**, 109 [1910]; J. Amer. Chem. Soc. **33**, 121 [1911].



zuführenden Effektes im inhomogenen Magnetfeld, dessen Theorie in den vorangegangenen Veröffentlichungen⁵ ausführlich dargelegt wurde, da das Ein- und Ausschalten des Magnetfeldes ohne Lageänderung der Kette möglich ist. Dieser Vorteil ermutigte zu den nachfolgenden Untersuchungen, in denen der noch fehlende experimentelle Nachweis des Effektes im inhomogenen Magnetfeld erbracht und seine Eignung zur Bestimmung von Überführungszahlen geprüft werden soll.

Besondere Einflüsse des Magnetfeldes

Im Gegensatz zu den Gravitations- und Trägheitsketten weisen die Ketten im inhomogenen Magnetfeld einige Besonderheiten auf:

a) Der Effekt im Magnetfeld hat seine Ursache in der vom Feldgradienten auf die magnetischen Momente der Ionen ausgeübten Kraft, die proportional zum magnetischen Moment und zum Feldgefälle ist. Infolge der Wärmebewegung ist aber nur der zur Feldstärke proportionale zeitliche Mittelwert des Moments von Bedeutung. Daraus folgt, daß im Magnetfeld eine quadratische Feldabhängigkeit zu erwarten ist, während in den bereits experimentell untersuchten Feldern ein linearer Effekt festgestellt wurde.

b) In Schwer- und Trägheitsfeldern „fallen“ alle Ionenarten ohne Vorhandensein von Reibungskräften gleich schnell. Erst die Reibungerscheinungen, die eine ungleiche Beweglichkeit der verschiedenen Ionenarten zur Folge haben, bewirken eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte gegeneinander und geben somit zu der elektrischen Potentialdifferenz im Elektrolyten Anlaß. Da die magnetischen Kräfte auf die Ionen nicht der Masse proportional sind, würden die verschiedenen Ionenarten im inhomogenen Magnetfeld bereits ohne Auftreten von Reibungerscheinungen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit fallen und auf diese Weise elektrische Potentialdifferenzen im Innern der Flüssigkeit erzeugen. Dieser zusätzliche Effekt zeigt in der theoretischen Behandlung keine Besonderheiten. Sein Einfluß wird bereits dadurch beschrieben, daß an die Stelle der im Gravitations- und Trägheitsfeld auftretenden Molgewichte im Magnetfeld die Molsuszeptibilitäten treten.

c) Die magnetische Feldstärke geht als innere Zustandsgröße in die Entropie ein. Beim Ein- und

Ausschalten des Magnetfeldes treten also im allgemeinen in der magnetisierten Materie Temperatureffekte auf. Wie Abschätzungen zeigen, betragen diese in den hier zu behandelnden Fällen am Ort maximaler Feldstärke nur einige 10^{-4} Grad. Die durch diesen Temperatureffekt hervorgerufene „Thermospannung“ ist also vernachlässigbar klein.

Die Theorie der galvanischen Ketten im inhomogenen Magnetfeld wurde unter folgenden physikalisch bedeutungsvollen Voraussetzungen und Einschränkungen abgeleitet:

1. Mechanisches und hydrostatisches Gleichgewicht im Innern des Elektrolyten.
2. Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen geladenen und ungeladenen Teilchen in den phänomenologischen Ansätzen.
3. Vernachlässigung der Lorentz-Kräfte.
4. Stromlose Messung.
5. Ausschluß der Verwendung ferromagnetischer Bestandteile in den Ketten.
6. Gleichförmigkeit und Stetigkeit der Feldstärke an den Elektrodengrenzflächen.
7. Isotherme Versuchsdurchführung.

Die beiden ersten Bedingungen sind auf die Wahl der Versuchsanordnung ohne Einfluß und können praktisch als erfüllt angesehen werden. Das gleiche gilt von der dritten Bedingung. Auch sie führt nicht zu Schwierigkeiten, da die auftretenden Ionengeschwindigkeiten zu gering sind, um zu meßbaren „galvanomagnetischen Effekten“ Anlaß zu geben.

Die übrigen Forderungen müssen beim Aufbau der Versuchsanordnung, der Auswahl der Ketten und der Durchführung der Messungen berücksichtigt werden. Die Forderung der stromlosen Messung kann mit Hilfe einer geeigneten experimentellen Anordnung, z. B. einer Kompensationsschaltung, ohne Schwierigkeit erfüllt werden. Die Forderung, daß die Elektrodenoberflächen Gebiete gleicher Feldstärke sind und daß im angrenzenden Elektrolyten dieselbe Feldstärke wie an den Elektroden herrscht, kann nur erfüllt werden, wenn die Oberflächen der Elektroden in unendlich ausgedehnten Stromspulen parallel zur Feldrichtung liegen. Beschränkt man sich aber auf Grund der 5. Forderung auf die Verwendung nichtferromagnetischer Stoffe in den Ketten, dann ist auch die Stetigkeitsbedingung für jede beliebige Form und Lage der Elektroden mit genügender Annähe-

⁵ K.-J. Hanßen, Z. Naturforsch. 9a, 323 u. 919 [1954].

rung erfüllt⁶, wenn dafür gesorgt wird, daß das Magnetfeld vor dem Einbringen der Materie am späteren Ort der Elektroden mit hinreichender Genauigkeit gleichförmig ist⁷. Die Bedingung der Temperaturkonstanz erfordert besondere Vorkehrungen zur Vermeidung von Temperatureinflüssen, die von außen, insbesondere durch die Erwärmung der felderzeugenden Stromspulen, an die Kette herangetragen werden. Die Temperatureffekte im Innern der Kette verursachen dagegen nach den früheren Erläuterungen keine nennenswerten Störungen.

In den theoretischen Auswertungen⁵ wurden drei Fälle unterschieden:

- A) EMK-Änderung nach Anlegen des Feldes. Zu diesem Zeitpunkt haben sich praktisch noch keine Konzentrationsgradienten im Elektrolyten ausgebildet.
 - B) EMK-Änderung nach Erreichen des Sedimentationsgleichgewichts.
 - C) EMK-Änderung in einer Kette mit voll ausgebildeter Sedimentation kurz nach Abschalten des Feldes. Die Konzentrationsgradienten bestehen zu diesem Zeitpunkt praktisch noch in voller Größe.

Zur Feststellung, wie weit diese Fälle im Experiment zu verwirklichen sind, ist die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Sedimentation erforderlich. Für Gravitationsketten sind entsprechende Be- trachtungen von des Coudres⁸ durchgeführt worden. Seine Rechnungen gelten sinngemäß für jedes Feld mit örtlich konstanter Feldkraft. In diesem Fall ist der zeitliche Verlauf der Sedimen- tation unabhängig von der Größe der vom Felde ausgeübten Kraft und nur eine Funktion von der Länge der Flüssigkeitssäule und vom Diffusions- koeffizienten des sedimentierenden Bestandteils. In Ketten von 100 cm Länge würde sich z. B. das Sedimentationsgleichgewicht für die gebräuch- lichen Elektrolyte erst nach $1\frac{1}{2}$ Jahren etwa zur Hälfte eingestellt haben, in Ketten von 10 cm Länge nach einer Woche, bei 1 cm Länge nach $1\frac{1}{2}$ Stunden und bei 0,1 cm Länge nach einer Minute. Für die Messung des Gravitationseffekts, die mit Ketten in der Größenordnung von 100 cm

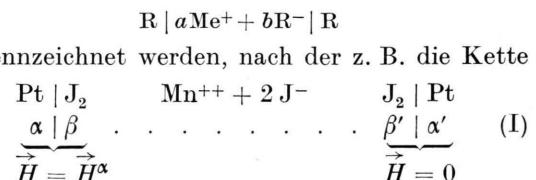
Länge durchgeführt wird, ist also nur der Fall A von Bedeutung.

Zur Messung des Effektes im Magnetfeld dürften allgemein Ketten in der Größenordnung von 10 cm Länge verwendet werden. In diesem Fall ist es aber nur in Ausnahmefällen zu erreichen, daß die für die Ausbildung der Sedimentation verantwortliche Größe grad (\vec{H}^2) längs der Kette einen annähernd konstanten Wert annimmt. Meist wird das Feldgefälle auf einen verhältnismäßig engen, durch die Versuchsanordnung vorgegebenen Bereich zusammengedrängt sein. Es muß also in jedem Fall einzeln nachgeprüft werden, wie weit der zeitliche Verlauf der Sedimentation auf die experimentellen Ergebnisse von Einfluß sein kann.

Größenordnung der EMK-Änderung

Wie die theoretischen Untersuchungen zeigen konnten⁵, geht die Suszeptibilität des Elektrolyten bestim mend in den berechneten Wert für die EMK-Änderung im inhomogenen Magnetfeld ein. Aus diesem Grunde wird man zum Nachweis des gesuchten Effektes stark paramagnetische Elektrolyte heranziehen, wie sie die Salze aus den Metallen mit unausgefüllter M-Elektronenschale in der vierten Reihe des Periodischen Systems darstellen. Da diese Metalle als *Elektroden*-Materialien zu genauen potentiometrischen Messungen sehr ungeeignet sind, muß auf die Verwendung der rechnerisch behandelten Ketten⁵ des einfachen Typs $\text{Me} | a \text{Me}^+ + b \text{R}^- | \text{Me}$ verzichtet werden. An ihre Stelle treten Ketten mit Gaselektroden oder reversiblen Elektroden zweiter Art. Die Ausdrücke für die EMK-Änderungen dieser Ketten werden im folgenden kurz zusammengestellt.

Man beschränkt sich vorteilhaft auf Ketten, die außerhalb des Magnetfeldes keine EMK aufweisen. Die zur Verwendung gelangenden Ketten mit Gaselektroden können somit durch das Schema



wendige Feldhomogenität am Ort der Elektroden gewährleistet sein.

⁸ Th. des Coudres, Ann. Phys. u. Chem. N. F. **55**, 213 [1895]; vgl. zu diesem Problem auch R. Fürth, Z. Phys. **40**, 351 [1927].

arbeitet, in der man es mit Jodelektroden zu tun hat. Für die an den Kompensatoren unter dem Einfluß des inhomogenen Magnetfeldes gemessene EMK dieser Kette ($\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'}$) ergibt die Theorie unter Berücksichtigung der Permeabilität des Vakuums $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-9} \frac{\text{Volt} \cdot \text{sec}}{\text{Amp} \cdot \text{cm}}$, der Faraday'schen Zahl $f = 9,65 \cdot 10^4 \frac{\text{Amp} \cdot \text{sec}}{\text{Äquiv.}}$ und unter Verwendung der Zahlenangaben von Tab. 1 in den drei interessierenden Fällen für eine Feldstärke am Ort der Elektrode α

$$H^\alpha = 2,4 \cdot 10^4 \text{ Oersted} = \frac{24}{4\pi} \cdot 10^4 \frac{\text{Amp}}{\text{cm}}$$

die Werte

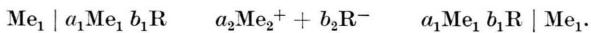
$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'}) = -\frac{\mu_0 (\vec{H}^\alpha)^2}{2f} \left[\frac{1}{2} (\chi_{J_2} - \bar{V}_{J_2} \chi_{Lös}) - \frac{t_+}{2} (\chi_{MnJ_2} - \bar{V}_{MnJ_2} \chi_{Lös}) \right] = + 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ Volt}, \quad (\text{I a})$$

$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'})_s = -\frac{\mu_0 (\vec{H}^\alpha)^2}{2f} \left[\frac{1}{2} (\chi_{J_2} - \bar{V}_{J_2} \chi_{Lös}) \right] = + 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ Volt}, \quad (\text{I b})$$

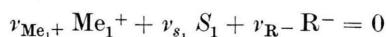
$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'})_0 = -\frac{\mu_0 (\vec{H}^\alpha)^2}{2f} \left[\frac{t_+}{2} (\chi_{MnJ_2} - \bar{V}_{MnJ_2} \chi_{Lös}) \right] = - 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ Volt}. \quad (\text{I c})$$

(χ = Molsuszeptibilität in cm^3/Mol ; \bar{V} = Molvolumen in cm^3/Mol ; $\chi_{Lös}$ = Suszeptibilität des Elektrolyten; t_+ = Überführungszahl des Kations.)

Die zur Verwendung kommenden Ketten mit reversiblen Elektroden zweiter Art haben die Form:



An den Elektrodengrenzflächen spielt sich hier die Reaktion



(r_i = chemische Umsetzungszahlen)

ab, wenn $S_1 = \text{df } a_1 \text{Me}_1 + b_1 \text{R}$.

$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'}) = -\frac{\mu_0 (\vec{H}^\alpha)^2}{2f} \left[\frac{1}{2} (\chi_{Hg_2Cl_2} - \bar{V}_{Hg_2Cl_2} \chi_{Lös}) - (\chi_{Hg} - \bar{V}_{Hg} \chi_{Lös}) - \frac{t_+}{2} (\chi_{MnCl_2} - \bar{V}_{MnCl_2} \chi_{Lös}) \right] = + 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ Volt}, \quad (\text{II a})$$

$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'})_s = -\frac{\mu_0 (\vec{H}^\alpha)^2}{2f} \left[\frac{1}{2} (\chi_{Hg_2Cl_2} - \bar{V}_{Hg_2Cl_2} \chi_{Lös}) - (\chi_{Hg} - \bar{V}_{Hg} \chi_{Lös}) \right] = + 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ Volt}, \quad (\text{II b})$$

$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'})_0 = -\frac{\mu_0 (\vec{H}^\alpha)^2}{2f} \left[\frac{t_+}{2} (\chi_{MnCl_2} - \bar{V}_{MnCl_2} \chi_{Lös}) \right] = - 6,4 \cdot 10^{-7} \text{ Volt}. \quad (\text{II c})$$

Entsprechend gewinnt man für die Kette $\frac{\alpha \mid \beta}{\vec{H} = \vec{H}^\alpha} \quad \text{Hg} | \text{Hg}_2 \text{SO}_4 \quad \text{Mn}^{++} + \text{SO}_4^{--} \quad \text{Hg}_2 \text{SO}_4 | \text{Hg} \quad \frac{\beta' \mid \alpha'}{\vec{H} = 0}$ folgende Werte:

Substanz	Mol-suszept. $\chi \cdot 10^6 / 4\pi$ [cm^3 / Mol]	Mol-volumen \bar{V} [cm^3 / Mol]	Molarität der Lösungen	Suszept. der Lös. $\chi_{Lös} \cdot 10^6 / 4\pi$ für die Molarität nach Spalte 4	Überführungszahl t_+
J_2 MnJ_2	- 86 + 15 150	~ 50** ~ 40**	1,00	~ + 20**	0,3†
Hg Hg_2Cl_2 MnCl_2	- 38 - 119 + 14 750	14,7 66,7 ~ 20 **	1,35	~ + 22**	0,3†
Hg_2SO_4 MnSO_4	~ - 118** + 15 100	65,5 18*	1,26	+ 22	0,3†
ZnSO_4	- 80	7*	1,00	- 0,7	0,3†

* Aus pyknometrischen Messungen bestimmt, ** geschätzt, † Überschlagswerte (für die in Frage stehenden hohen Konzentrationen sind uns keine Meßwerte bekannt).

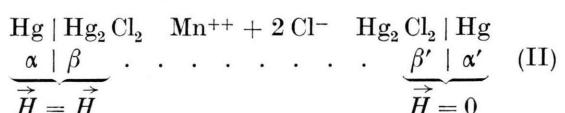
Tab. 1. Werte zur Bestimmung der Größenordnung der EMK-Änderung im inhomogenen Magnetfeld.

Man hat also in der Theorie die Gleichgewichtsbedingung in der Form

$$r_i \bar{g}_i^\alpha + r_k \bar{g}_k^\beta + r_l \bar{g}_l^\beta + \dots = - r_i z_i f (\varphi^\alpha - \varphi^\beta);$$

$(\bar{g}_i = \text{molare chemische Potentiale, } z_i = \text{Wertigkeiten in } \frac{\text{Äquiv.}}{\text{Mol}})$

zu berücksichtigen. Die EMK der Kette



berechnet sich auf diese Weise unter Verwendung der gleichen Zahlenwerte zu

$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'}) = -\frac{\mu_0 (\vec{H}^\alpha)^2}{2f} \left[\frac{1}{2} (\chi_{Hg_2Cl_2} - \bar{V}_{Hg_2Cl_2} \chi_{Lös}) - (\chi_{Hg} - \bar{V}_{Hg} \chi_{Lös}) - \frac{t_+}{2} (\chi_{MnCl_2} - \bar{V}_{MnCl_2} \chi_{Lös}) \right] = + 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ Volt}, \quad (\text{II a})$$

$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'})_s = -\frac{\mu_0 (\vec{H}^\alpha)^2}{2f} \left[\frac{1}{2} (\chi_{Hg_2Cl_2} - \bar{V}_{Hg_2Cl_2} \chi_{Lös}) - (\chi_{Hg} - \bar{V}_{Hg} \chi_{Lös}) \right] = + 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ Volt}, \quad (\text{II b})$$

$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'})_0 = -\frac{\mu_0 (\vec{H}^\alpha)^2}{2f} \left[\frac{t_+}{2} (\chi_{MnCl_2} - \bar{V}_{MnCl_2} \chi_{Lös}) \right] = - 6,4 \cdot 10^{-7} \text{ Volt}. \quad (\text{II c})$$

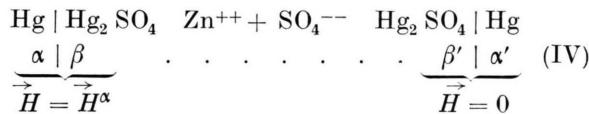
Entsprechend gewinnt man für die Kette $\frac{\alpha \mid \beta}{\vec{H} = \vec{H}^\alpha} \quad \text{Hg} | \text{Hg}_2 \text{SO}_4 \quad \text{Mn}^{++} + \text{SO}_4^{--} \quad \text{Hg}_2 \text{SO}_4 | \text{Hg} \quad \frac{\beta' \mid \alpha'}{\vec{H} = 0}$ folgende Werte:

$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'}) = -\frac{\mu_0(\vec{H}^\alpha)^2}{2f} \left[\frac{1}{2} (\chi_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} - \bar{V}_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} z_{\text{Lös}}) - (\chi_{\text{Hg}} - \bar{V}_{\text{Hg}} z_{\text{Lös}}) - \frac{t_+}{2} (\chi_{\text{MnSO}_4} - \bar{V}_{\text{MnSO}_4} z_{\text{Lös}}) \right] = + 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ Volt}, \quad (\text{III a})$$

$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'})_s = -\frac{\mu_0(\vec{H}^\alpha)^2}{2f} \left[\frac{1}{2} (\chi_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} - \bar{V}_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} z_{\text{Lös}}) - (\chi_{\text{Hg}} - \bar{V}_{\text{Hg}} z_{\text{Lös}}) \right] = + 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ Volt}, \quad (\text{III b})$$

$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'})_0 = -\frac{\mu_0(\vec{H}^\alpha)^2}{2f} \left[\frac{t_+}{2} (\chi_{\text{MnSO}_4} - \bar{V}_{\text{MnSO}_4} z_{\text{Lös}}) \right] = - 6,6 \cdot 10^{-7} \text{ Volt}. \quad (\text{III c})$$

Als Vergleich sei noch eine Kette mit diamagnetischem Elektrolyten angegeben:



Man erhält hier folgende Zahlenwerte:

$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'}) = + 1 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}, \quad (\text{IV a})$$

$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'})_s = - 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}, \quad (\text{IV b})$$

$$(\varphi^{\xi} - \varphi^{\xi'})_0 = - 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}. \quad (\text{IV c})$$

Im Falle A wird also unter Verwendung von Gaselektroden oder Elektroden zweiter Art und paramagnetischem Elektrolyten, falls die Elektrodeneffekte nicht in umgekehrter Richtung überwiegen, die Elektrode im Magnetfeld positiv gegenüber der Elektrode außerhalb des Feldes.

Die für die relativ leicht zugängliche Feldstärke von $2,4 \cdot 10^4$ Oersted ermittelten Werte betragen rund $\frac{1}{4}$ der von Grinnell und Koenig² im Schwerfeld der Erde gewonnenen Meßwerte, mit deren Hilfe eine Präzisionsbestimmung der Überführungszahl durchgeführt wurde. Damit erscheint auch der gesuchte Effekt im inhomogenen Magnetfeld einem experimentellen Nachweis gut zugänglich.

Spontane Schwankungen

Angesichts der geringen Größenordnung der berechneten Werte ist die Frage nach der Größe der statistischen Schwankungen, welche die Genauigkeit der Potentialeinstellung begrenzen, von Bedeutung. Nach abschätzenden Berechnungen, die zu dieser Fragestellung durchgeführt wurden⁹, ist bei Zimmertemperatur mit spontanen EMK-Schwankungen in der Größenordnung von

$$\Delta \varphi_{\text{spontan}} \approx \frac{1}{\sqrt{q}} \cdot 10^{-9} \text{ Volt}$$

(q = Größe der Elektrodenoberfläche in cm^2)

zu rechnen. Bei Elektroden mit einer Oberfläche von 1 cm^2 ergeben sich nach dieser Rechnung spontane Schwankungen von etwa 10^{-9} Volt, bei 1 mm^2 Oberfläche von etwa 10^{-8} Volt. Im letzteren Fall sind die statistischen Schwankungen lediglich eine Zehnerpotenz kleiner als die erwarteten Effekte im inhomogenen Magnetfeld. Bemerkenswert ist, daß die oben angegebene Größenordnung der Schwankungen mit der Ungenauigkeit der von Grinnell und Koenig² im Gravitationsfeld ermittelten Meßwerte übereinstimmt. Es ist also zu vermuten, daß die genannten Autoren in ihren Messungen die prinzipielle Genauigkeitsgrenze erreicht haben.

Durch das inhomogene Magnetfeld hervorgerufene EMK-Änderungen anderer Art

Seitdem Gross¹⁰ entdeckte, daß in einer galvanischen Kette eine magnetisierte Eisenelektrode gegenüber einer unmagnetisierten eine Potentialdifferenz aufweisen kann, sind zahlreiche experimentelle Arbeiten über die Änderung der EMK im Magnetfeld veröffentlicht worden¹¹. Die dort beschriebenen Erscheinungen sind jedoch in keinem Fall zum Nachweis der in dieser Arbeit untersuchten EMK-Änderung im inhomogenen Magnetfeld geeignet.

In den meisten Fällen besaßen die aufgefundenen Erscheinungen um Zehnerpotenzen größere Werte als die von uns angegebenen Effekte. Sie traten nur in Ketten auf, an deren Elektroden spontane chemische Reaktionen stattfinden, welche das Auftreten neuer Ionenarten im Elektrolyten zur Folge haben. Nach Sihvonen und

⁹ K.-J. Hanßen, I. c.⁶, S. 45 ff.

¹⁰ Th. Gross, Verh. Phys. Ges. **4**, 33 [1885]; **6**, 45 [1887]; Ber. Wiener Akad. (2) **92**, 1373 [1886].

¹¹ H. A. Bucherer, Ann. Phys. u. Chem. N. F. **58**, 564 [1896]; hier auch ältere Literatur. R. Wyss,

Diss. Zürich 1900; W. Rathert, Z. Elektrochem. **20**, 145 [1914]; G. Destriau, C. R. Acad. Sci., Paris **210**, 697 [1940]; **211**, 380 [1942]; A. L. Parson, Nature, Lond. **150**, 605 [1942].

Veijola¹² sind diese EMK-Änderungen auf den Einfluß zurückzuführen, den das inhomogene Magnetfeld auf die Diffusionsgeschwindigkeiten der von der Elektrode in die Elektrolytphase diffundierenden neu gebildeten Bestandteile ausübt.

Zum Nachweis des gesuchten Effektes ist es notwendig, die früher beobachteten Erscheinungen, deren quantitative Beschreibung ebenfalls auf dem Gebiete der phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse liegen würde, auszuschließen. Dieses geschieht am sichersten, wenn Ketten mit unangreifbaren Elektroden und beständigen Elektrolytlösungen, wie z. B. den neutralen oder sauren Lösungen aus den Salzen des zweiwertigen Mangan, zur Verwendung kommen. Über die experimentellen Untersuchungen an diesen Ketten wird im folgenden Abschnitt berichtet.

Experimentelle Untersuchungen

Erzeugung und Eichung des Magnetfeldes

Zur experimentellen Untersuchung des erörterten Effekts wurde ein du Boisscher Halbringmagnet verwendet. Als Stromquelle diente eine 12 V-Akkumulatorenbatterie. Die Abhängigkeit der Feldstärke vom Erregerstrom wurde mit Hilfe einer geeichten Wismutspire bestimmt. Um im Bereich der dem Feld unterworfenen Elektrode α eine größtmögliche Feldhomogenität zu erzielen, kamen gemäß Abb. 1 als Polschuhe ansetzlose Kegelstützpole zur Verwendung, deren halber Kegelwinkel dem „Gleichförmigkeitswinkel“ von 63° entsprach¹³. Der Stirnflächenabstand der Pole betrug 0,4 cm. Die maximal zwischen den Stirnflächen in Luft erreichbare Feldstärke betrug $2,7 \cdot 10^4$ Oersted = $\frac{27}{4\pi} \cdot 10^4$ Amp/cm.

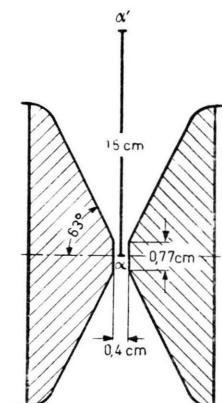


Abb. 1. Form der Magnetschuh.

¹² V. Sihvonen u. P. Veijola, Z. Elektrochem. **42**, 833 [1936].

¹³ Vgl. H. du Bois, Ann. Phys., Lpz. (4), **42**, 912 f. u. 978 [1913].

¹⁴ Herrn Prof. W. Klemm sind wir für die Anfertigung von MnJ_2 im Chemischen Institut der Universität Münster zu Dank verpflichtet. Die verwendete Lösung wurde auf folgendem Wege hergestellt: Mit Hilfe von $NaHCO_3$ wurde in einer mit CO_2 gesättigten Lösung das Mangan aus $MnCl_2$ als Carbonat gefällt. Dieses wurde abfiltriert und in wäßrige Suspension gebracht. Durch Hinzugabe von etwas weniger als der theoretisch erforderlichen Menge reinster Jodwasserstoffsäure und durch Abfiltrieren des Überschusses von $MnCO_3$ wurde hieraus die benötigte MnJ_2 -Lösung her-

Herstellung der Ketten

Mit allen numerisch behandelten Ketten wurden Messungen durchgeführt. Abb. 2 zeigt die äußere Form der Ketten II, III und IV mit Quecksilberelektroden und ihre Lage im Magnetfeld. Die Elektrodengrenzfläche lag hier parallel zu den Feldlinien. Die Zellen wurden aus A.-R.-Glas (Ruhrglas) hergestellt. Die Kette I war in einer Zelle aus Duranglas untergebracht. Ihre Elektroden bestanden aus Platingscheiben von 0,3 cm Durchmesser. Die Elektrode α war hier senkrecht zu den Feldlinien angeordnet. Zur Füllung der Zellen kamen Reagenzien p. a. von Merck und doppelt destilliertes Wasser zur Verwendung¹⁴.

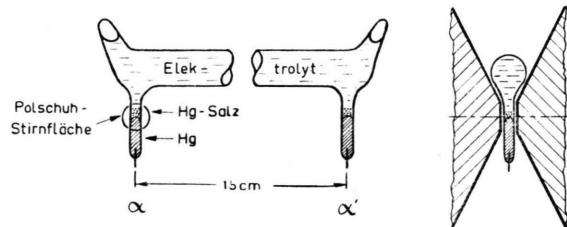


Abb. 2. Form und Lage der Ketten mit Quecksilberelektroden im Magnetfeld.

Durch Sieden der Lösung in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre wurde der in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoff entfernt. Anschließend wurde die Lösung unter Stickstoffdruck in die Zellen gepreßt. Die hierzu verwendete Apparatur bestand vollständig aus Glas. Die Entfernung der letzten, im Elektrolyten gelösten Gasreste geschah durch Abpumpen mittels einer Gasballastpumpe. Anschließend wurden die fertigen Zellen, in denen also der Dampfdruck der Elektrolytlösung herrschte, abgeschmolzen. Der elektrische Widerstand der Kette I betrug 420Ω . Die Ketten II–IV wiesen dagegen Widerstände zwischen 1400 und 1600Ω auf. Die Höhe dieser Widerstände ist durch die auf den Elektroden ruhende unlösliche Quecksilbersalzschicht bedingt. Es zeigte sich, daß die Ketten, trotz aller Vorsichtsmaßnahmen bei ihrer Herstellung, kleine Eigenspannungen mit Schwankungen bis zu einigen 10^{-7} Volt pro Minute aufwiesen¹⁵. Diese unerwünschten Erscheinung bestimmte die Grenze der erreichten Meßgenauigkeit.

gestellt, die etwas geringer als 1-mol. war und genau den p_H -Wert 7 aufwies. Bei der Herstellung wurden alle Vorsichtsmaßnahmen zur Erzielung einer bestmöglichen Reinheit der Endsubstanz beobachtet.

¹⁵ Wie wir nachträglich von Seiten des Labors für Normalelemente der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt erfahren konnten, wird bei der Herstellung der Weston-Normalelemente, die ebenfalls mit Hg_2SO_4 überschichtete Quecksilberelektroden besitzen, zur Vermeidung störender Hydrolyseerscheinungen auf die Einstellung einer geringen Acidität in der Lösung geachtet. Dieser Umstand war uns zur Zeit der Messungen noch nicht bekannt. Vermutlich ist die schlechte Potentialeinstellung der Kette III zum Teil auch auf diese Ursache zurückzuführen.

Kompensationsschaltung

Die Messung der elektromotorischen Kräfte erfolgte durch Kompensation. Die verwendete Schaltung, die mit Hilfe eines Normalelementes geeicht werden konnte, ist in Abb. 3 wiedergegeben und entspricht im wesentlichen der von Grinnell und Koenig² zur Messung der EMK von Gravitationsketten benutzten Anordnung. In dieser Schaltung werden Kompensation

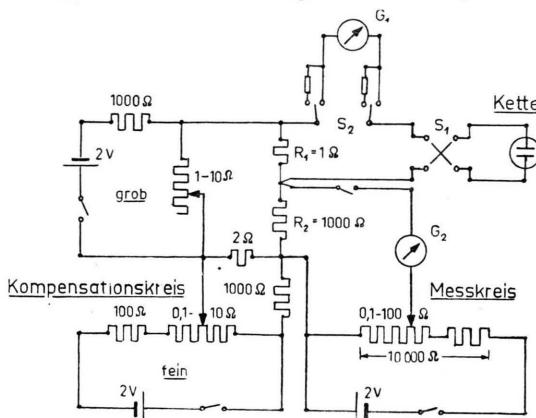


Abb. 3. Kompensationsschaltung. G₁ ist ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer als Nullinstrument im Kompensationskreis, G₂ ein normales Spiegelgalvanometer als Nullinstrument im Meßkreis, S₁ und S₂ sind gut eingespielte Quecksilberschalter. Sämtliche Meßwiderstände sind Präzisionswiderstände aus Manganin.

und Messung der zu untersuchenden Spannung in verschiedenen Kreisen vorgenommen. Wenn das hochempfindliche Nullinstrument G₁ keinen Ausschlag zeigt, ist der Spannungsabfall am Widerstand R₁ gleich der zu messenden EMK der Kette. Der Spannungsabfall an R₁ wird durch Variation der Stromstärke mit Hilfe der in der Abbildung entsprechend bezeichneten Kreise grob und fein eingestellt. Für den Fall, daß im Kreis der Kette kein Strom fließt, ist der Spannungsabfall an R₂ tausendmal so groß wie derjenige an R₁, da in diesem Fall beide Widerstände vom gleichen Strom durchflossen werden. Der Spannungsabfall an R₂ läßt sich bequem in einem eigenen Meßkreis durch Kompensation bestimmen. Die EMK der Kette beträgt also ein Tausendstel der in diesem Kreis gemessenen Spannung.

Empfindlichkeit der Schaltung

Die Empfindlichkeit dieser Schaltung ist im wesentlichen durch die Empfindlichkeit des Nullinstrumentes G₁ bestimmt. Zur Verfügung stand ein Kippsches Doppelpulengalvanometer, dessen Spannungsempfindlichkeit in der angegebenen Schaltung $1 \cdot 10^{-7}$ Volt/mm bei einem Skalenabstand von einem Meter betrug. Dieses sehr erschütterungsunempfindliche Instrument hatte allerdings den Nachteil, daß sein Nullpunkt

¹⁶ Die Nullpunktsschwankungen verhinderten es, daß durch die Verwendung eines Mollschen Thermo-

langsamen Schwankungen unterworfen war. Diese waren bedeutend größer als die für das System berechneten statistischen Schwankungen und verhinderten eine größere Meßgenauigkeit als $1 \cdot 10^{-7}$ Volt¹⁶. Außerdem gelang es trotz bester magnetischer Abschirmung des Galvanometers nicht, den Einfluß der Streufelder des Elektromagneten auf den Galvanometerausschlag vollständig auszuschalten. Der durch die Streufelder verursachte, von der Feldrichtung abhängige Galvanometerausschlag wurde bei offenem Galvanometerkreis bestimmt und vom Meßausschlag subtrahiert.

Temperaturkontrolle

Da das Widerstandsverhältnis R₁/R₂ wesentlich in die Messungen eingeht, müssen diese Widerstände ausgezeichnet gegen Temperatureinflüsse geschützt werden. Sie wurden in Watte verpackt und in einem Dewar-Gefäß untergebracht. Im übrigen kamen beim Aufbau der Anordnung die von Grinnell und Koenig² beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen zur Vermeidung störender Thermospannungen zur Anwendung. Die elektrische Heizung des Zimmers wurde mit Hilfe eines Kontaktthermometers so reguliert, daß die zeitlichen Temperaturschwankungen einige zehntel Grad nicht überschritten.

Am Ort der Kette waren allerdings wegen der räumlichen Enge des Interferrikums, die zur Erreichung der geforderten Feldstärke mit Hilfe des relativ kleinen verfügbaren Elektromagneten nicht zu umgehen war, Maßnahmen zur Erhaltung der Temperaturkonstanz nicht in wünschenswertem Umfang möglich. Es bestand nur die Möglichkeit, die Umgebung der Kette einschließlich der Magnetpole in einem großen, mit Watte gefüllten Luftthermostaten unterzubringen.

In praxi ist bei der Erzeugung des Magnetfeldes das Freiwerden von Joulescher Wärme nicht zu umgehen. Diese wird durch die Metallteile des Elektromagneten schneller an die Teile der Kette im Magnetfeld als an die übrigen Teile geleitet. Dadurch werden in der Kette selbst Thermospannungen erzeugt. Die Trägheit der Wärmeleitung bzw. die Wärmekapazität des Elektromagneten war jedoch so groß, daß sich störende Temperatureinflüsse erst etwa 15 Minuten nach Beginn der Messungen bemerkbar machten. Zu diesem Zeitpunkt wurden die Untersuchungen abgebrochen. Nach erreichtem Temperaturliegengewicht konnten sie zwölf Stunden später wieder fortgesetzt werden.

Gang der Messungen

Die Schwankungen der Eigenspannungen in den Ketten zusammen mit den Nullpunktsschwankungen des Galvanometers machten eine Messung der EMK-Änderung durch vollständige Kompensation unmöglich. Der Gang der Messungen verlief vielmehr so, daß die Eigenspannungen so gut wie möglich auskompenziert wurden und der Effekt aus der Änderung des Restausschlags bestimmt wurde. Abb. 4 gibt den Ver-

relais die mit diesem Gerät prinzipiell erreichbare Meßgenauigkeit $1 \cdot 10^{-8}$ Volt/mm/m erreicht werden konnte.

lauf einer solchen Messung wieder. Um Induktions-Spannungsstöße beim Ein- und Ausschalten des Feldes zu vermeiden, wurde während der Schaltvorgänge der Galvanometerkreis durch den Schalter S_2 in Abb. 3 geöffnet.

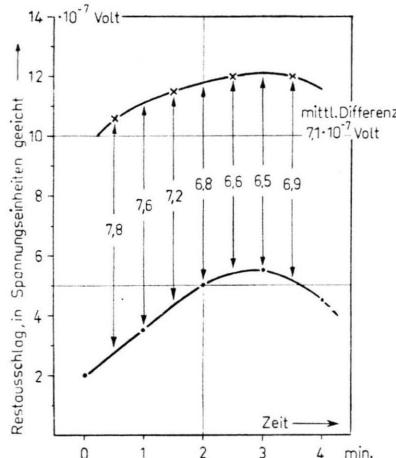


Abb. 4. Auswertung einer Messung.

—●— Meßwerte bei ausgeschaltetem Magnetfeld,
—×— Meßwerte bei eingeschaltetem Magnetfeld.
Zur Bestimmung des wahren Effekts muß noch der durch Streufelder bedingte Galvanometerausschlag berücksichtigt werden.

Die Eichung des Restausschlags, die für jede Kette gesondert durchgeführt wurde, erfolgte durch Variation des Spannungsabfalls an R_1 um einen bekannten Wert und gleichzeitige Ablesung der hierdurch bedingten Änderung des Galvanometerausschlags. Im einzelnen wurde bei der Eichung genau so verfahren wie bei den Messungen (vgl. Abb. 4).

Die Anwendung der beschriebenen Methode zur Ermittlung des gesuchten Effekts ist nur sinnvoll, wenn durch den nicht kompensierten Reststrom keine nennenswerten Polarisationen in der Kette verursacht werden. Bei der Eichung erwies sich aber der Restausschlag im gesamten betrachteten Bereich als proportional zur vorgenommenen Variation des Spannungsabfalls. Daraus kann geschlossen werden, daß die Messungen durch Polarisationerscheinungen der beschriebenen Art nicht wesentlich gestört werden, so daß praktisch ein linearer Zusammenhang zwischen der Differenz der Restausschläge und der EMK-Änderung im Magnetfeld besteht.

Meßergebnisse

Die gewonnenen Meßergebnisse entsprechen den theoretischen Erwartungen: An der Kette IV mit dem diamagnetischen Elektrolyten $ZnSO_4$ konnte innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit kein Einfluß des Magnetfeldes festgestellt. Alle übrigen Ketten mit den paramagnetischen Elektrolyten MnJ_2 , $MnCl_2$ und $MnSO_4$ zeigten eine mit

wachsender Feldstärke zunehmende Änderung der elektromotorischen Kraft, deren Vorzeichen, unabhängig vom Vorzeichen der störenden Eigenspannungen, mit dem berechneten übereinstimmt. Der Effekt erwies sich als unabhängig von der Richtung des Feldes. Diese Tatsache kann als Bestätigung für die vorausgesagte quadratische Feldabhängigkeit gelten. Die Meßwerte sämtlicher Ketten sind in Abb. 5 als Funktion vom Quadrat der Feldstärke aufgetragen. Die Darstellung zeigt, daß die Meßwerte im ganzen tiefer liegen, als nach den Berechnungen für den Fall A, also kurz nach Einschalten des Feldes, zu erwarten ist. Es muß allerdings daran erinnert werden, daß die numerischen Angaben nur Überschlagswerte liefern, die, besonders wegen der für die verwendeten hohen Konzentrationen wenig genau bekannten Überführungszahlen, mit einer nicht unerheblichen Ungenauigkeit behaftet sein können.

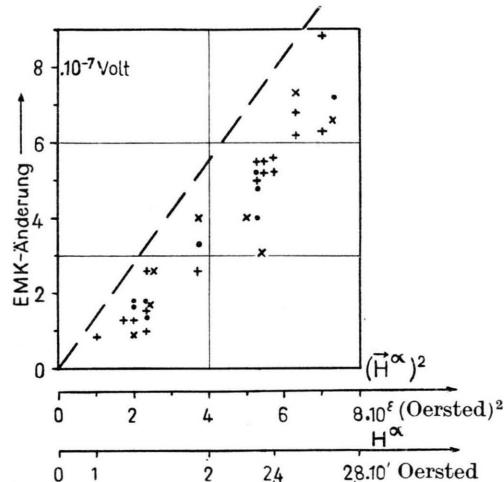


Abb. 5. Feldabhängigkeit der Meßwerte.
... Kette I, × × × Kette II, + + + Kette III,
— — — theoretische Werte für Fall A.

Beim Vergleich der Messungen mit der theoretisch geforderten Geraden muß darauf geachtet werden, daß diese nur den Zustand des noch nicht begonnenen Sedimentationsvorgangs beschreibt. Nach den früheren Feststellungen würde diese Voraussetzung praktisch immer erfüllt sein, wenn das Gefälle grad (\vec{H}^2) zwischen den 15 cm voneinander entfernten Elektroden einen linearen Verlauf hat. Demgegenüber lehrt Abb. 6, daß längs der in Abb. 1 gezeichneten Strecke $\alpha \dots \alpha'$ das wirkliche Gefälle auf einen Bereich von wenigen Millimetern zusammengedrängt ist. Würde die Kette

eine solche Form und Lage besitzen, daß sich die Elektroden an den Enden dieses steilen, in erster Näherung als linear anzusehenden Bereichs befinden, dann müßte nach den früheren Feststellungen zur Zeit der Messung, d. h. 30 sec nach Einschalten des Feldes, bereits mit erheblichen Konzentrationsverschiebungen gerechnet werden. Die Messung würde also einen Wert liefern, der zwischen den angegebenen Werten A und B liegt. Ähnlich würde man nach Ausschalten des Feldes einen Wert zwischen C und Null messen. Auf eingehende Berechnungen über den Einfluß der fortschreitenden Sedimentation auf die EMK muß verzichtet werden.

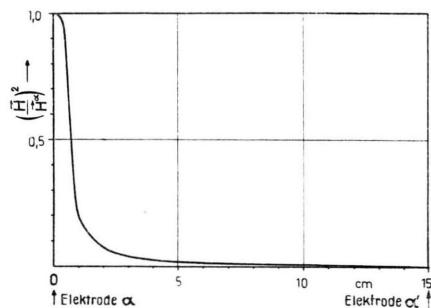


Abb. 6. Gefälle von \vec{H}^2 längs $\alpha \cdots \alpha'$, bezogen auf den Maximalwert $(\vec{H}^\alpha)^2$.

Dieses mathematisch schwierige Problem verlangt eine genauere Kenntnis des steilen Feldabfalls, als sie die mit einer flächenhaft ausgedehnten Wismutspirale durchgeföhrten Feldmessungen zu geben vermag. Umgekehrt möchte man aber erwarten, daß es genaueren experimentellen Messungen gelingen wird, den zeitlichen Einfluß der Sedimentation exakter zu beschreiben.

Schlußbemerkungen

Die mitgeteilten Versuchsergebnisse können als Nachweis der von der Theorie geforderten EMK-Änderung im inhomogenen Magnetfeld angesehen werden. Wegen der schlechten Potentialeinstellung der Ketten konnte allerdings die durch die spontanen Schwankungen festgelegte prinzipielle Grenze

der Meßgenauigkeit von 10^{-8} — 10^{-9} Volt nicht erreicht werden. Es muß späteren Versuchen überlassen bleiben, durch Überwindung der Schwierigkeiten, die mit dem chemischen Problem der Herstellung von Ketten mit genügender Konstanz der Elektrodenpotentiale verbunden sind, die Meßgenauigkeit um den noch erreichbaren Betrag zu steigern. Die Empfindlichkeit der von uns benutzten Meßanordnung, die auf eine Beschreibung von Grinnell und Koenig² zurückgeht, kann ohne Schwierigkeiten durch Vornahme der entsprechenden Abänderungen auf den hierzu erforderlichen Stand gebracht werden.

Wegen der quadratischen Feldabhängigkeit des Effekts kann durch die Verwendung eines stärkeren Elektromagneten eine erhebliche Vergrößerung der EMK-Änderung erzielt werden. Bei $4 \cdot 10^4$ Oersted erreicht diese in Ketten mit stark paramagnetischen Salzen die Größenordnung des Gravitationseffekts. Eine Erweiterung des Interferrikums, die allerdings eine Einbuße an Feldintensität bedingen würde, ermöglicht die Benutzung eines besseren Thermostaten oder die Vergrößerung des Kettenquerschnitts, die ihrerseits eine Verringerung des Innenwiderstandes, eine Vergrößerung der Elektrodenflächen und damit eine Steigerung der Meßgenauigkeit zur Folge hat.

Wenn durch technische Verbesserungen dieser Art unter Verwendung geeigneter Ketten die Meßgenauigkeit entsprechend gesteigert wird, kann das an dieser Stelle noch nicht geklärte Problem, ob der zeitliche Sedimentationsverlauf die Meßwerte erheblich zu stören vermag, einer experimentellen Entscheidung nähergebracht werden. Erst nach der Klärung dieser Frage kann an eine Bestimmung der elektrolytischen Überführungszahl durch die EMK-Änderung im inhomogenen Magnetfeld gedacht werden.

Herrn Dozent Dr. van Calker danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse bei ihrer Durchführung, Herrn Professor Kappler für die Bereitstellung der Institutsmittel.