

Wasserstoff umgebene Elektrode getaucht. Die Anordnung soll anfangs stromlos sein und war es auch in den meisten Fällen. Wurde nun zur Flüssigkeit in dem einen Becherglase Natronlauge hinzugesetzt, so bildete sich eine Potentialdifferenz aus, deren Grösse in der angegebenen Weise von dem Verhältnis der Wasserstoffionen-Konzentrationen abhängig ist. Die in die verdünnte Lösung tauchende Elektrode wird zur Anode, indem an dieser Wasserstoff aus dem neutralen in den elektrischen Ionenzustand übergeht. Da positive und negative Elektrizität in gleicher Menge entstehen müssen, bildet sich an der Berührungsfläche von Elektrode und Elektrolyt eine Doppelschicht aus, welche dem Lösungsdruck entgegenwirkt, und deren Grösse von dem Verhältnis $\frac{P}{p}$ abhängt. An der anderen Elektrode spielt sich der umgekehrte Vorgang ab, es wird gasförmiger Wasserstoff abgeschieden, die Flüssigkeit negativ, die Elektrode positiv elektrisch geladen; sie wird zur Kathode. Ganz die gleichen Betrachtungen gelten für den umgekehrten Fall der Titration von Basen mit Säuren. Auch für diesen Zweck lassen sich Wasserstoffelektroden verwenden. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass die Elektrode, welche in diejenige Flüssigkeit taucht, zu der Wasserstoffionen gefügt werden, zur Kathode, die in die basische Lösung tauchende zur Anode wird.

Ausser den Potentialdifferenzen, deren Entstehung an die Berührungsstelle der Elektroden mit dem Elektrolyt gelegt wird, kommen noch elektromotorische Kräfte kleinerer Grössenordnung in Betracht, welche von der Diffusion der Flüssigkeiten an der Berührungsfläche herrühren sog. Flüssigkeits- oder Diffusionsspannungen.

Berühren sich zwei Flüssigkeiten von gleicher Gesamt-, aber verschiedener Partialkonzentration der Ionen, so findet eine allmähliche Vermischung durch Diffusion statt, es wandern die Ionen von Orten höheren zu Orten niederen osmotischen Druckes. Infolge der verschiedenen Geschwindigkeit der einzelnen als freie Teilchen sich bewegenden Ionen, mit welcher der Ausgleich stattfindet, nimmt die verdünnte Lösung, — hier Salzlösung — die Elektrizität des schneller wandernden Ions an. Die Theorie dieser Flüssigkeitsströme ist von Nernst und Planck¹⁾ gegeben worden.

Die sich zwischen Säure-Salz und Salz-Alkali ausbildenden Potentialdifferenzen sind zu den beobachteten zu addieren, wenn diese mit den berechneten verglichen werden sollen, da die Salzlösung gegenüber der Säure positiv und gegenüber dem Alkali negativ geladen wird, die Rich-

¹⁾ Nernst, Zeitschrift für physik. Chemie 2, 613 (1888); 4, 139 (1889). — Planck, Wied. Ann. 39, 161 (1890); 40, 561 (1890).