**7. Bestimmung der Ueberführungszahl einiger
Salze in Phenol;
von E. H. Riesenfeld.**

Die an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel durch die Elektrolyse hervorgerufene Konzentrationsänderung verteilt sich, wie in der vorhergehenden Untersuchung nachgewiesen wurde, in der Weise zwischen beiden Phasen, dass das Verhältnis der in beide Lösungsmittel hineindiffundierenden Mengen des Elektrolyten gleich ist seinem Teilungscoefficienten zwischen beiden Lösungsmitteln multiplicirt mit der Quadratwurzel aus dem Verhältnis seiner Diffusionscoefficienten in denselben; oder es ist, um mich der l. c. gebrauchten Bezeichnungsweise zu bedienen.

$$\frac{\bar{m}_1}{\bar{m}_2} = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}.$$

In derselben Arbeit ist auch darauf hingewiesen, dass wenn $k\sqrt{D_1/D_2}$ gross gegen eins wird, die gesamte an der Trennungsfläche auftretende Konzentrationsänderung in das erste Lösungsmittel hineindiffundirt. In der Dissertation des Verfassers¹⁾ ist gezeigt, wie auch in einer demnächst in der Zeitschr. für physik. Chemie erscheinenden Arbeit näher ausgeführt werden wird, dass diese Voraussetzung bei der Verteilung von Jodkalium zwischen Wasser und Phenol gut erfüllt ist, $k\sqrt{D_1/D_2}$ beträgt in diesem Falle ca. 30.

Unter solchen Umständen wird das Jodkalium so gut wie quantitativ in das Wasser übergehen. Es lässt sich daher hierauf eine Methode begründen, die Ueberführungszahl des Jodkaliums im Phenol zu bestimmen. Leitet man auf die in der obigen Arbeit angegebenen Weise eine Elektrizitätsmenge von 96450 Coul. durch ein U-Rohr, so wird, wie berechnet, von der Trennungsfläche ausgehend eine Konzentrationszunahme von $n_2 - n_1$ Grammäquivalenten in der die Kathode umspülenden wässerigen Lösung hervorgebracht. An der Kathode

1) E. H. Riesenfeld, Inaug.-Diss., Göttingen 1901.

selbst findet eine Konzentrationsabnahme von $1 - n_1$ Gramm-äquivalenten statt. Trennt man daher nach Stromdurchgang die wässrige Kathodenlösung vom Phenol und gleicht die entstandenen Konzentrationsunterschiede durch Schütteln aus, so wird die nunmehr resultierende Konzentrationsabnahme der Kathodenlösung $1 - n_2$ Grammäquivalente betragen. Wir können also auf diese Weise durch Konzentrationsbestimmung im Wasser direct die Ueberführungszahl des Anions des Jodkaliums im Phenol ermitteln.

Zu diesem Zwecke diene folgende Anordnung. Das U-Rohr, in dem die Ueberführungsversuche angestellt werden, ein Silbervoltameter zur Bestimmung der hindurchgegangenen Strommenge, ein Milliamperemeter zum Ablesen der momentan herrschenden Stromstärke und ein Glühlampenwiderstand zum Reguliren derselben wurden hintereinander in einen Stromkreis eingeschaltet.

Das U-Rohr zeigte im allgemeinen nebenstehende Gestalt (vgl. Figur), doch wurde die Entfernung der Schenkel im Laufe der Untersuchung variirt. Es entstanden so drei Typen, bei denen die Schenkeldistanz a (gleich der Schichtlänge des Phenols) betrug:

Type I	3 cm
„ II	7 „
„ III	11 „

Als Elektroden dienten zwei blanke Platinbleche.

Das Ueberführungsgefäß befand sich in einem kleinen Thermostaten, der durch Hindurchleiten von Leitungswasser auf constanter Temperatur erhalten wurde. Die zu untersuchenden Lösungen wurden durch Auflösen von krystallisiertem Phenol im Wasser erhalten. Der Elektrolyt, dessen Ueberführungszahl bestimmt werden sollte, wurde nun beigelegt, das Gemisch mehrmals geschüttelt, und dann die beiden Schichten im Scheidetrichter absitzen gelassen und getrennt. Hierauf wurde die Phenolschicht in das zuvor sorgfältig getrocknete U-Rohr gefüllt, sodass sie gerade mit der Mündung des Ausflussrohres an beiden Seiten abschnitt. Darüber wurde aus zwei Pipetten gleichzeitig je nach der Grösse des verwandten Gefäßes bald 20 cm^3 , bald 25 cm^3 der wässrigen Schicht in

die beiden Schenkel gelassen, und zwar der Zufluss so reguliert, dass die am Boden ruhende Phenolschicht nicht bewegt wurde. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden die Platinelektroden vorsichtig aus der Lösung entfernt, der Anodenschenkel durch einen Stopfen verschlossen, und die Kathodenflüssigkeit durch Oeffnen des Abflussrohres abgelassen. Die so zur Untersuchung wiedergewonnene Flüssigkeitsmenge betrug über 19,6 cm³, sodass der Verlust durch Haften am Glase, an den Elektroden etc. weniger als 2 Proc. betrug.

Die Concentration der Lösung wurde in oben angegebener Weise vor und nach der Elektrolyse titrimetrisch bestimmt, und aus dem Concentrationsunterschied und der im Silbervoltameter abgeschiedenen Silbermenge die Ueberführungszahl auf folgende Weise berechnet:

Abgeschieden 0,2759 g Ag = 4,108 Amp.-Min. = 0,0905 g Cl.

Die Kathodenlösung enthält

vor der Elektrolyse	0,1182 g Cl
nach „ „	0,0982 g Cl
Differenz	0,0200 g Cl.

Daraus berechnet sich

$$n_A = \frac{0,0200}{0,0905} = 0,221.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass das spezifische Gewicht der Lösung durch die Concentrationsverschiebung nicht wesentlich geändert wird, was in der That die Beobachtungen bestätigen:

Es war das spezifische Gewicht:

vor der Elektrolyse	1,0239	1,0221
nach „ „	1,0235	1,0214

Die Differenz liegt innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen unserer Versuche.

In der folgenden Tabelle, welche die Versuchsergebnisse zusammenfasst, ist angegeben in Columnne 1 der Elektrolyt, dessen Ueberführungszahl bestimmt wurde, in Columnne 2 die Type des zur Messung verwandten Gefässes, wovon die Schichtlänge der Phenolschicht abhängt, in Columnne 3 die Dauer der Elektrolyse in Stunden, in Columnne 4 die Concentration des Elektrolyten in der untersuchten Lösung an Grammäqui-

valenten pro Liter, in Columnne 5 die Temperatur, in Columnne 6 das im Silbervoltameter abgeschiedene Silber in Grammen, in Columnne 7 und 8 der Salzgehalt der die Kathode umspülenden Lösung vor Beginn und nach Beendigung der Elektrolyse in Grammen, in Columnne 9 die Ueberführungszahl in Bezug auf das Anion n_A .

Elektr.	Type	Zeit	Concent.	Temp.	Ab geschied. g Ag	Salzgehalt in g		n_A
						v. d. El.	n. d. El.	
K I								
1	I	2	0,213	20°	0,2207	0,677	0,627	0,193
2	I	2	0,063	22	0,2348	0,194	0,157	0,170
3	I	2 $\frac{1}{2}$	0,045	15	0,2109	0,1484	0,0946	0,196
4	I	3	0,063	22	0,2962	0,194	0,135	0,170
5	I	3	0,063	24	0,2686	0,194	0,131	0,199
6	I	3	0,029	13	0,1238	0,0934	0,0619	0,215
7	I	4	0,029	20	0,2589	0,0934	0,0387	0,179
8	I	4	0,029	20	0,2364	0,0934	0,0384	0,191
9	I	4	0,029	16	0,1389	0,0934	0,0603	0,204
10	I	7	0,029	13	0,2081	0,0934	0,0419	0,210
11	II	3	0,110	14	0,2935	0,2808	0,2180	0,182
12	III	3	0,128	13	0,2798	0,3265	0,2630	0,193
13	III	3	0,128	13	0,3510	0,3265	0,2507	0,184
KBr								
14	III	3	0,134	14	0,2730	0,2140	0,1752	0,192
15	III	3	0,134	14	0,2733	0,2140	0,1736	0,200
KCl								
16	III	3	0,212	15	0,2788	0,1510	0,1340	0,187
17	III	3	0,212	16	0,3030	0,1510	0,1316	0,196
LiCl								
18	III	4	0,167	15	0,2368	0,1182	0,0997	0,237
19	III	4 $\frac{1}{2}$	0,167	15	0,2759	0,1182	0,0982	0,221

Weitaus der grösste Teil der Versuche wurde mit Jodkalium ausgeführt, und zwar wurden an diesem Beispiel die Versuchsbedingungen möglichst weitgehend variirt, um ein Bild zu erhalten, inwieweit die gewonnenen Resultate von Nebenumständen abhängig sind. So wurde zunächst die Abhängigkeit der Ueberführungszahl von der Concentration geprüft, und man fand:

Normalgehalt der Lösung	Ueber- führungszahl
0,21	0,193
0,12	0,186
0,06	0,184
0,03	0,200

Zweitens wurde die Stromstärke variirt; dann ergab sich, wenn ungefähr dieselbe Strommenge das Gefäß passiert hatte,

während Stunden	die Ueber- führungszahl zu
2	0,182
2 $\frac{1}{2}$	0,196
3	0,195
4	0,191
7	0,210 (?)

Drittens wurde die Länge der Phenolschicht verändert, indem die Ueberführungsversuche in drei verschiedenen Gefäßen ausgeführt wurden. Dabei zeigte sich bei einer Schichtlänge

von cm	die Ueber- führungszahl
3 (Type I)	0,193
7 (Type II)	0,182
11 (Type III)	0,188

Aus allen diesen Bestimmungen ergibt sich der Mittelwert 0,191. Die Abweichungen der gefundenen Werte von diesem Mittelwert liegen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen. Denn da jede einzelne Titration um 0,05 cm³ unsicher ist, die Differenz der bei den Titrationen vor und nach der Elektrolyse verbrauchten Mengen aber durchschnittlich nur 4 cm³ beträgt, so ist allein bei der analytischen Bestimmung ein Fehler von über 1 Proc. untergelaufen. Dazu kommt ein Fehler von nicht ganz 2 Proc. beim Ablassen der Flüssigkeit und ein solcher von fast 4 Proc., der dadurch entstand, dass die ins Phenol hineindiffundirte Menge nicht wiedergewonnen werden konnte.

Von diesen Fehlern bedingt der erste Abweichungen nach beiden Seiten, Fehler 2 und 3 werden jedoch vorwiegend eine Vergrößerung der Ueberführungszahl bewirken, sodass die wirkliche Ueberführungszahl niedriger liegt, als der Mittelwert der gefundenen. In unseren Resultaten zeigen sich die begangenen Fehler in der Weise, dass die gewonnenen Werte durchschnittlich 2,9 Proc. vom Mittelwert abweichen. Wir dürfen aber wohl schliessen, dass durch die Aenderung der Versuchsbedingungen keine wesentlichen Abweichungen bedingt sind, dass also das gewonnene Resultat die theoretisch abgeleitete Bedeutung besitzt.

Zum Vergleich wurden auch noch die Ueberführungszahlen einiger anderer Elektrolyte bestimmt. Die gewonnenen Zahlen seien nochmals zusammengestellt, und zwar seien diesmal bald die Ueberführungszahlen des Kations in Phenol n_K gegeben

Elektrolyt	n_K
KJ	0,809
KBr	0,804
KCl	0,808
LiCl	0,771

Wie im Wasser so sind auch im Phenol die Ueberführungszahlen von Jod-, Brom- und Chlorkalium wegen der annähernd gleichen Wanderungsgeschwindigkeit des Jod-, Brom- und Chlorions identisch, und zeigt sich die Ueberführungszahl von Chlorlithium kleiner als die der oben genannten Salze, da das Lithiumion eine bei weitem kleinere Wanderungsgeschwindigkeit hat als das Kaliumion.

Es handelte sich bei diesen Versuchen zunächst nur darum, durch weitmöglichste Abänderung der Versuchsbedingungen die Brauchbarkeit der gefundenen Methode nachzuweisen. Würde man unter den günstigsten Bedingungen arbeiten, nämlich bei geringer Schichtlänge des mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels, grösster Stromstärke und mittlerer Concentration des Elektrolyten, so könnte man auf diese Weise sicherlich auch in organischen Lösungsmitteln die Ueberführungszahl mit einer Genauigkeit bestimmen, die hinter den in wässrigen Lösungen

nach der Hittorf'schen Methode erreichten durchaus nicht zurücksteht, zumal die in wässerigen Lösungen störende Diffusion hier fast fortfällt.

Sollte es nun noch gelingen organische Lösungsmittel zu finden, in denen die Ueberführungszahl sehr nahe an eins liegt, so wären damit die Ionenfilter realisirt, d. h. Vorrichtungen, die der einen Ionenart ungehinderten Durchgang gestatten, die andere aber sehr weitgehend zurückhalten. Die fractionirte Elektrolyse böte dann ein neues Mittel zur Trennung zweier Salze.

Zusammenfassung.

Zur Prüfung der in der vorstehenden Arbeit aufgestellten Theorie der an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel hervorgerufenen Erscheinungen wurde mittels der auf diese Weise gewonnenen Methode die Ueberführungszahl von Jodkalium in Phenol unter weitgehender Variation der Versuchsbedingungen bestimmt. Sie erwies sich als unabhängig von der Concentration der Lösung, der Zeitdauer der Elektrolyse und der Form und Grösse der Gefässe, nur bestimmt durch die Anzahl Coulombs, die zur Elektrolyse verwandt wurden.

Hierdurch erfuhr die obige Theorie eine quantitative Bestätigung.

Auf diese Weise wurde die Ueberführungszahl von Jod-, Brom- und Chlorkalium sowie Chlorlithium in Phenol gemessen. Es zeigte sich, dass die Ueberführungszahl der drei Kaliumhalogensalze einander gleich (0,81), die von Chlorlithium aber kleiner ist (0,77). Das Verhältniss der Ueberführungszahlen der einzelnen Salze im Phenol ist also dem im Wasser analog, während die Zahlen selbst im Phenol bedeutend höher liegen.

Göttingen, Institut für physik. Chemie, April 1902.

(Eingegangen 2. Mai 1902.)