XI. *Ueber die Potentialdifferenz verdünnter Lösungen; von W. Nernst.*

In einer unter obigem Titel kürzlich veröffentlichten Arbeit hat Hr. W. Negbaur¹⁾ die Formeln, welche sich aus den von mir entwickelten Anschauungen über die electromotorische Wirksamkeit der Ionen²⁾ ergeben, einer sehr eingehenden experimentellen Prüfung unterworfen; wenn ich im Folgenden einige Erweiterungen, bez. Berichtigungen zur Untersuchung Hrn. Negbaur's mitzuthellen mir erlaube, so möchte ich vorauszuschicken nicht unterlassen, dass ich diese Arbeit als einen sehr werthvollen experimentellen Beitrag zur Frage der galvanischen Stromerzeugung begrüsst habe.

1. Meine Betrachtungen bezogen sich auf in wässriger Lösung *vollständig dissociirte* Electrolyte, deren osmotischer Druck und electricches Leitungsvermögen mit anderen Worten der Concentration proportional sind. Da man nun aber häufig die Messungen bei Verdünnungen anstellt, woselbst die Dissociation zwar weit fortgeschritten ist, aber doch nicht als vollständig angesehen werden kann, so bedarf es einer diesbezüglichen Correction, die ich seinerzeit in der Weise anbrachte, dass ich anstatt des Verhältnisses der Concentrationen dasjenige dieser Concentrationen multiplicirt mit den betreffenden Dissociationsgraden oder, was dasselbe besagt, dasjenige der betreffenden Leitungsvermögen einführte. Dass dies Verfahren begründet sei, war von selbst einleuchtend bei weitgehend dissociirten Electrolyten, mit denen ich ausschliesslich Messungen anstellte und woselbst diese Correction unerheblich ist. Hr. Negbaur rechnet in dieser Weise auch bei weniger stark dissociirten Electrolyten (wie ZnSO_4 u. s. w.); um die Berechtigung dieses Verfahrens zu prüfen, sei die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen abgeleitet, die den gleichen Electrolyten in verschiedener Concentration und beliebig weit

1) Negbauer, Wied. Ann. **44**. p. 737. 1891.

2) Nernst, Zeitschr. phys. Chem. **2**. p. 613. 1888. u. **4**. p. 129. 1889.

dissociirt enthalten, wobei nur die Gas- und Dissociationsgesetze als gültig vorausgesetzt werden mögen.

Zur theoretischen Ableitung dieser Potentialdifferenz für den Fall eines vollständig dissociirten Electrolyten habe ich zwei Wege angegeben; der eine fusste auf der Betrachtung des Diffusionsvorganges, der zweite beruhte auf der Identität der electromotorischen Wirksamkeit eines reversiblen Processes mit der maximalen äusseren Arbeit, die durch diesen Process gewonnen werden kann.¹⁾ Die erstere Ableitung gibt ein anschaulicheres Bild der galvanischen Stromerzeugung, bedarf aber eines grösseren Aufwandes an Hypothesen als die letztere, welche im wesentlichen diejenigen Voraussetzungen macht, wie sie z. B. zur Ableitung der von Helmholtz'schen Theorie der Concentrationsketten erforderlich sind.

Wir schlagen hier den zweiten, weil kürzeren, Weg ein. Eine Lösung, die im Volumen V ein Gramm-Molecül eines binären Electrolyten vom Dissociationsgrade m enthalten soll, befinde sich in Berührung mit einer zweiten Lösung desselben Electrolyten, für welche die entsprechenden Grössen $V + dV$ und $m + dm$ betragen mögen. Die electrochemisch gemessene Electricitätsmenge 1 trete aus Lösung I in II, wobei $u/(u + v)$ Aequivalente des Kations von I in II, und $v/(u + v)$ Aequivalente des Anions von II in I übertreten. Die Arbeit dA , welche aus diesem Vorgange in maximo gewonnen werden kann, beträgt:

$$(1) \quad dA = \frac{u - v}{u + v} V' dp,$$

wenn in Lösung II der (gemeinschaftliche) osmotische Partialdruck der beiden Ionen um dp kleiner ist als in I, und V' dasjenige Volumen der Lösung bedeutet, welches je ein Aequivalent der beiden Ionen gelöst enthält. Nach der Definition ist:

$$(2) \quad V' = \frac{V}{m}.$$

Bezeichnen wir ferner mit p_0 den osmotischen Partialdruck, unter welchem jedes Ion stehen würde, wenn ein Aequivalent freier Ionen sich in der Volumeneinheit befände, so wird:

$$(3) \quad p = p_0 \frac{m}{V}.$$

1) Nernst, l. c. p. 634 u. 136.

Aus (1) bis (3) folgt:

$$(4) \quad dA = p_0 \frac{u-v}{u+v} \frac{V}{m} d\left(\frac{m}{V}\right).$$

Zur Integration bedürfen wir einer Beziehung zwischen Dissoziationsgrad m und Concentration $1/V$ der Lösung; eine solche wird geliefert durch die Dissociationsisotherme:

$$(5) \quad KV = \frac{m^2}{1-m},$$

worin K die Ostwald'sche Dissociationsconstante¹⁾ bedeutet. Aus (4) und (5) folgt:

$$(6) \quad dA = -p_0 \frac{u-v}{u+v} \frac{dm}{m(1-m)}.$$

Durch Integration von (6) und Gleichsetzung von maximaler Arbeit A und electromotorischer Kraft E ergibt sich:

$$(7) \quad E_2 - E_1 = p_0 \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{m_1(1-m_2)}{m_2(1-m_1)},$$

welcher Ausdruck also die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen des gleichen binären Electrolyten ergibt, wenn sein Dissoziationsgrad in beiden m_1 und m_2 beträgt. Nun ist nach (5):

$$(8) \quad \frac{V_1 m_2}{V_2 m_1} = \frac{m_1(1-m_2)}{m_2(1-m_1)}$$

oder, wenn wir für die Verdünnung V den reciproken Werth der Concentration c einführen und (8) mit (7) combiniren:

$$(9) \quad E_2 - E_1 = p_0 \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{c_1 m_1}{c_2 m_2}.$$

Da nach Arrhenius:

$$m = \frac{\lambda}{\lambda_\infty},$$

worin λ das moleculare Leitungsvermögen des Electrolyten bei der betreffenden Concentration, λ_∞ dasjenige bei sehr grosser Verdünnung bedeutet, so ist es in der That gerechtfertigt, um der nicht vollständigen Dissociation Rechnung zu tragen, auch bei wenig dissociirten Electrolyten statt des Verhältnisses der Concentrationen dasjenige der Leitungsvermögen einzuführen. *Voraussetzung ist jedoch die Gültigkeit der Gleichungen (3) und (5), nach welchen der betreffende Electrolyt einerseits den aus dem Leitungsvermögen zu berechnenden osmotischen*

1) Ostwald, Zeitschr. phys. Chemie 2. p. 270. 1888.

Druck aufweisen und andererseits dem Dissociationsgesetze Folge leisten muss; zur Prüfung obiger Relation würden daher die organischen Säuren in erster Linie heranzuziehen sein. Bei verhältnissmässig schwach dissociirten Electrolyten, wie Zinksulfat, woselbst sich beide Bedingungen unvollkommen erfüllt finden, sind Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch vorherzusehen. Bei stark dissociirten Electrolyten, wie ich sie in meiner ersten Arbeit ausschliesslich zur Prüfung der Theorie herangezogen habe, ist die Correction klein genug, um sie unbedenklich anwenden zu können, trotzdem jene bekanntlich Abweichungen von der Dissociationsisotherme aufweisen. Ob auch in dem Falle, dass zwei Lösungen verschiedener Electrolyte sich berühren, woselbst also mit der Vermischung eine gegenseitige Beeinflussung des Dissociationsgrades verknüpft ist, es gestattet ist, anstatt mit den Concentrationen mit den Leitungsvermögen zu rechnen, wie es Hr. Negbaur thut (l. c. p. 748), bedarf allerdings erst noch weiterer Begründung, ist jedoch in Anbetracht der Kleinheit der Correction in den daselbst untersuchten Fällen von nicht allzu grosser Wichtigkeit.

2. Die Bemerkung Hrn. Negbaur's¹⁾, wonach im Sinne der Dissociationshypothese das Lösungsmittel keinen Einfluss auf die electromotorische Kraft ausüben soll, scheint mir nicht richtig zu sein; im Gegentheil hat ja gerade die Dissociationshypothese die ganz exceptionelle Rolle, welche das Wasser als Lösungsmittel vermöge seiner Fähigkeit spielt, viele gelöste Stoffe sehr vollständig electrolytisch zu dissociiren, in das rechte Licht gesetzt, und Beckmann's²⁾ Forschungen haben zu einer Klassification der verschiedenen Lösungsmittel bezüglich ihrer dissociirenden Kraft geführt. Insbesondere ist man durchaus nicht berechtigt, vorherzusagen, wie Hr. Negbaur meint, dass eine Kette nach dem Schema:

bei Anwendung äquivalenter Lösungen keine Potentialdifferenz ergeben würde, wenn die Ionenbeweglichkeiten in beiden Lö-

1) l. c. p. 757. Vgl. auch Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 8. p. 138. 1891.

2) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie 6. p. 470. 1890.

sungsmitteln gleich wären. Selbst wenn äquivalente Lösungen auch gleich dissociirt wären — ebenfalls eine für obige Folgerung nothwendige, aber sicherlich nicht erfüllte Voraussetzung — so könnte einerseits die electrolytische Lösungstension des Cd den beiden Flüssigkeiten gegenüber eine verschiedene sein, wie ja auch die gewöhnliche Löslichkeit von Lösungsmittel zu Lösungsmittel variirt, und zweitens könnte sehr wohl an der Berührungsfläche der beiden Lösungen eine Potentialdifferenz sich ausbilden.¹⁾

3. Hr. Negbauer theilt mit, dass Concentrationsketten, welche aus Lösungen schwefelsaurer Salze und mit Merkursulfat depolarisirten Quecksilberelectroden combinirt sind, eine meiner Theorie entgegengesetzte Stromrichtung liefern. Diese Angabe beruht jedoch auf einem Irrthum; denn ich habe schon vor längerer Zeit constatirt, dass man bei Anwendung von ZnSO_4 und CuSO_4 die von der Theorie verlangte Stromrichtung beobachtet, und ich habe mich nunmehr durch erneute Messungen von der Richtigkeit meiner früheren Beobachtungen überzeugt. Ob ich normale mit $\frac{1}{10}$ normalen, oder $\frac{1}{10}$ normale mit $\frac{1}{100}$ normalen Lösungen combinirte, ob ich das Merkursulfat durch Fällung von Mercuronitrat mit Schwefelsäure oder durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Quecksilber bereitete, in allen Fällen beobachtete ich nicht nur die von der Theorie geforderte Stromrichtung, sondern erhielt auch den erwarteten nahe kommende Absolutwerthe. Freilich liefern, wenigstens bei verdünnten Lösungen, die Messungen etwas schwankende Werthe, was vielleicht auf eine hier erfolgende allmähliche Umwandlung des neutralen in das gelbe basische Merkursulfat zurückzuführen ist.

So zeigte bei 18° die mit Magnesiumsulfat combinirte Kette

eine electromotorische Kraft von 0,014 Volt, während sich aus

$$E = 0,0577 \frac{u}{u+v} \log^{10} \frac{c_1 \lambda_1}{c_2 \lambda_2}$$

0,0149 berechnet, wenn wir nach Hittorf $u/(u+v) = 0,344$ und nach Kohlrausch $\lambda_1 = 270$ und $\lambda_2 = 474$ einsetzen. Hr. Negbauer's Angabe, dass hier ein Widerspruch mit meiner

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 36. 1890.

Theorie vorläge, beruht demnach auf fehlerhaften Messungen und ich zweifle nicht, dass Hr. Negbaur bei einer Wiederholung seiner Versuche meine Resultate bestätigt finden wird.¹⁾

Möglicherweise erklärt sich die Sache dadurch, dass Hr. Negbaur anstatt Hg_2SO_4 das Salz HgSO_4 als Depolarisator verwandt hat; (im Texte wird von Merkursulfat gesprochen, doch seine Formel, jedenfalls in Folge von Druckfehlern bald HgSO_4 , bald Hg_2SO_4 geschrieben); bekanntlich ist Merkurisulfat in wässerigen Lösungen sehr zersetzlich und desshalb als Depolarisator nicht zu brauchen. Der Umstand, dass Hrn. Negbaur's Clarkelemente nicht sehr constant waren, lässt beinahe befürchten, dass durch ein derartiges Versehen auch die Kraft seines Normalelementes unsicher gemacht wird. Hrn. Negbaur's Bemerkung (l. c. p. 766) „über die Grösse der Potentialdifferenz der Latiner-Clark-Kette liegen, wie bekannt viele, zum Theil ziemlich verschiedene Angaben vor“ steht die Thatsache entgegen, dass eine Anzahl Beobachter fast identische Zahlen erhalten haben.²⁾ Da ich jedoch beim Vergleich meiner älteren Zahlen mit den entsprechenden neueren Hrn. Negbaur's (den anzustellen Hr. Negbaur unterlassen hat) bis auf wenige Procent Uebereinstimmung finde, so kann jedenfalls die electromotorische Kraft seiner Normalelemente nicht erheblich fehlerhaft in Rechnung gesetzt sein. — Wenn Hr. Negbaur sagt (l. c. p. 738): „Die wenigen Versuche, die Hr. Nernst selbst zu seiner Theorie angestellt hat, lassen keinen Schluss auf die allgemeine Gültigkeit seiner Formeln zu“, so darf ich wohl die Frage, ob durch meine Messungen, welche im Ganzen etwa 60 Ketten verschiedenster Art (Flüssigkeits-, Concentrations-,

1) Es wäre sehr wünschenswerth, wenn Hr. Negbaur bei dieser Gelegenheit durch einige Nachträge und Berichtigungen seiner Arbeit erst ihren vollen Werth ertheilen möchte. So fehlt bei Tabelle 1 bis 13 die Angabe, auf welche Concentrationen sich die Concentrationsverhältnisse *k* beziehen; ferner wird nicht gesagt, mit welchen Werthen der Ionenbeweglichkeit bei Stoffen wie H_2SO_4 , ZnCl_2 u. s. w. gerechnet wurde; die Zahlenwerthe der Tabelle 14 differiren von denen der Tabelle 16 und 17 ein wenig, u. s. w.

2) Es fanden Lord Rayleigh und Sidgwick (Phil. Trans. 411, 1884) 1,435 bei 15°, v. Ettingshausen (C. f. E. 6 720, 1884) 1,433 bei 15,5°, Loeb und Nernst (Zeitschr. phys. Chem. 2 953, 1889) 1,431 bei 18°, C. L. Weber (Electr. Zeitschr. 1891), 1,430 bei 22,5°.

Diffusions- und electrolytische Thermoketten) betrafen, meine Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen nicht bereits auf ein sicheres Fundament der Erfahrung gestellt war, weiterer Beurtheilung anheimstellen.

4. Die nunmehr als durchaus unzweifelhaft erwiesene Thatsache, dass meine Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen in den sehr zahlreichen untersuchten Fällen zu mit der Erfahrung stimmenden Resultaten geführt hat, wirft ein Streiflicht auf eine wiederholt aufgeworfene Frage, *ob denn der osmotische Druck gelöster Substanzen thatsächlich dem Gasdrucke gleich ist*. Meine Theorie beruht auf dieser Voraussetzung und sie muss nothwendig dort versagen, wo diese Voraussetzung nicht erfüllt ist; ihre Anwendbarkeit beweist unwiderleglich die Richtigkeit des van't Hoff'schen Gesetzes.

Ich ging bei meinen Betrachtungen von der bekannten Hypothese von Arrhenius aus; es lässt sich jedoch die electromotorische Kraft der Concentrationsketten unabhängig von jeder speciellen Anschauung über die galvanische Stromleitung durch einen isothermen und reversiblen Kreisprocess berechnen, indem man die durch den Strom erzeugten Concentrationsänderungen dadurch, dass man mittelst halbdurchlässiger Wände der Lösung Wasser entzieht bez. zuführt, rückgängig macht, und es ist natürlich die Rechnung ganz in der Weise zu führen, wie H. v. Helmholtz ¹⁾ sie anstellte, welcher das Wasser durch Verdampfung sich isotherm und reversibel entzogen dachte. Berechnet man umgekehrt aus den übereinstimmenden Messungen Negbaur's und den meinigen den osmotischen Druck der gelösten Substanz, so gelangt man, wie sofort zu übersehen, zu dem (übrigens mit den bisherigen Bestimmungen des Gefrierpunktes und Siedepunktes stimmenden Resultate), *dass der osmotische Druck verdünnter Salzlösungen sehr nahe so gross sein muss, als er sich nach van't Hoff und Arrhenius berechnet, und zwar geht die Genauigkeit fast überall bis auf 1—2 Proc.* Die Messung electromotorischer Kräfte ist in verdünnten Lösungen jedenfalls bei weitem die genaueste Methode, die zur indirecten Messung des osmotischen Drucks führt.

1) v. Helmholtz, Wied. Ann. **3**. p. 201, 1877.

Hr. Lothar Meyer¹⁾, welcher sich stützend auf directe osmotische Messungen jenes Resultat in Abrede stellt, sieht sich daher in die Nothwendigkeit gesetzt, entweder die übereinstimmenden unabhängigen Messungen von Hrn. Negbaur und mir über Concentrationsketten für total fehlerhaft und die Uebereinstimmung mit der Theorie für zufällig zu erklären, oder in der v. Helmholtz'schen Berechnungsweise jener Ketten einen Fehler anzunehmen, oder schliesslich — das Princip von Carnot-Clausius zu verwerfen, welches gegenwärtig kaum ein Physiker anzweifelt, und das insbesondere der gegenwärtigen theoretisch-chemischen Forschung ihr Gepräge verliehen hat. Es ist wohl evident, dass zur Zeit ein Zweifel der Sicherheit directer osmotischer Messungen und insbesondere der Frage gegenüber, ob die von der Theorie geforderten *halbdurchlässigen* Wände thatsächlich beim jeweiligen Versuch hinreichend realisirt sind, am ehesten angebracht ist.²⁾

5. Schliesslich *sehe* ich mich durch eine, wie mir scheint, ungerechtfertigte Auffassungsweise Hrn. Negbaur's gezwungen, so ungern ich es auch thue, in eigener Angelegenheit einige Bemerkungen hinzuzufügen. Hr. Negbaur nennt die Planck'sche Theorie eine Verallgemeinerung der meinigen; dem gegenüber muss ich betonen, dass Hr. Planck zunächst eine Ableitung der von mir theoretisch gewonnenen und experimentell verificirten Formeln gegeben hat, die mit der meinigen sich im wesentlichen deckt, und sodann die Integration meiner Differentialgleichungen auch für den Fall durchgeführt hat, dass zwei verschiedene Electrolyte sich berühren. Ich hatte wiederholt darauf hingewiesen, dass sich mit Hilfe meiner An-

1) L. Meyer, Berichte der Berl. Akad. vom 12. Nov. 1891.

2) So ist z. B. die Ferrocyankupfermembran für KNO_3 durchlässig, wie Pfeffer, Osmotische Untersuchungen p. 48 u. 113, 1877, betonte und Tammann, Wied. Ann. **34**. p. 310, bestätigte. Dies scheinen J. J. Thomson, Anw. der Dynamik auf Physik und Chemie, Leipzig 1890, p. 225. Adie, Chem. Soc. Juni 1891 und Lothar Meyer, l. c. p. 489, übersehen zu haben; Pfeffer übrigens hat die Bedeutung dieses Cardinalpunktes klar erkannt und hervorgehoben. Daher muss denn auch der beim KNO_3 beobachtete Druck natürlich *kleiner* als der theoretische ausfallen. Richtige Werthe fand de Vries, Zeitschr. physik. Chem. **2**. p. 425. 1888, nach der plasmolytischen Methode, die hier einwandfrei ist.

schauungen über die electromotorische Wirksamkeit der Ionen u. A. auch die vollständige Theorie der Flüssigkeitsketten wird geben lassen; wenn Hr. Planck dies Problem für den Fall, dass die Electrolyte völlig dissociirt sind, in höchst vollständiger und eleganter Weise gelöst hat, so weiss ich dies Verdienst gewiss zu würdigen, kann jedoch darin nur einen Ausbau meiner Theorie nach einer speciellen Seite hin, keineswegs eine Verallgemeinerung der meinigen, erblicken.

Ich kann daher auch nicht zustimmen, wenn Hr. Negbaur davon spricht, dass durch seine Messungen über Flüssigkeitsketten „die Planck'sche Theorie unabhängig von der meinigen“ (l. c. p. 757) bestätigt sei, und ich würde mich zum Widerspruch berechtigt fühlen, auch wenn ich nicht selber bereits meine Theorie der galvanischen Stromerzeugung u. A. auch auf Flüssigkeitsketten mit Erfolg angewandt hätte (s. Kap. 4 meiner Abh.). Uebrigens können derartige Missverständnisse, die Hr. Planck sicherlich ebenso gern vermieden sieht, wie ich selber, nur einer ungenauen Lectüre seiner Arbeiten entspringen. — Was die neueste Untersuchung von Hrn. Planck¹⁾ anbetrifft, in welcher gewisse Theorien von Lord W. Thomson, von Helmholtz, Lippmann, Warburg und mir systematisch zusammengestellt werden, so sehe ich mich allerdings veranlasst, um der Nothwendigkeit ähnlicher späterer Reclamationen thunlichst rechtzeitig vorzubeugen, gegen eine Stelle dieser Untersuchung Bedenken zu äussern, die vielleicht für weniger mit der Sache Vertraute irreführend sein kann. Hr. Planck bemerkt (p. 386), dass „seine Untersuchungen zu einer neuen, von den üblichen Anschauungen unabhängigen Bestätigung der von W. Nernst aufgestellten Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen in Lösungen und an unpolarisirbaren Electroden führen.“ Ich kann nicht finden, dass die thermodynamische Beweisführung bei Ableitung der Potentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen Lösungen des gleichen Electrolyten oder zwischen einer umkehrbaren Electrode und Lösung bei Hrn. Planck anders als in der Form verschieden ist von der meinigen (l. c. p. 137 und 147), indem Hr. Planck nach meinem Vorgange

1) Planck, Wied. Ann. **44.** p. 385. 1891.

die maximale äussere Arbeit, die beim Uebertritt der Ionen gewonnen werden kann, gleich der gesuchten Potentialdifferenz setzt. Wenn ich daher auch nicht zugeben darf, dass Hr. Planck mit dem Entropieprincip einen neuen Gesichtspunkt zur Behandlung des Problems gebracht hat, so liegt es mir natürlich durchaus ferne, den Fortschritt in Abrede zu stellen, welchen eine derartige systematische Zusammenstellung für die Klärung der schwebenden Fragen bedeutet.

Göttingen, Physik. Institut, Januar 1892.