III. *Electromotorische Kräfte an der Grenzfläche chemisch gleicher Salzlösungen von verschiedener Concentration; von F. Paschen.*

In einem früheren Aufsatz¹⁾ habe ich die einfache Methode beschrieben, welche die electromotorische Kraft zwischen zwei electrolytischen Lösungen mit erheblicher Genauigkeit zu messen gestattet. Die folgenden Messungen schliessen sich an das dort zuletzt gegebene Beispiel an, in welchem ich fand, dass zwischen zwei Zinksulfatlösungen von den resp. specifischen Gewichten 1,435 und 1,034 ($t = 16,6^{\circ}$ C.) eine zur verdünnten hin gerichtete electromotorische Kraft von 0,0359 Dan. bestehe. Ich bedurfte der Kenntniss derartiger Concentrationskräfte zu Versuchen, welche ich in der Vermuthung eines Zusammenhanges zwischen der Diffusion in der Grenzschicht und dieser Kraft unternahm. Da sich indessen die Experimente, welche zu dieser Vermuthung Anlass gaben, als nicht beweisend herausstellten, theile ich wenigstens die bezeichneten Messungen mit. Dieselben sind wegen der Kleinheit der zu bestimmenden Werthe geeignet, die Empfindlichkeit der Quecksilberstrahlelectrode selbst bei Messungen feinsten Art zu zeigen, und ergeben ausserdem auf sehr directem Wege einige Thatsachen aus einem bisher der experimentellen Erforschung noch fast ganz verschlossenen Gebiete.

Die Versuchsanordnung war genau wie früher.²⁾ Dasselbe Capillarelectrometer und eine Strahlelectrode von 230 cm Quecksilberhöhe und von äusserst ruhigem Strahle dienten zur Messung. Ich bediene mich derselben Bezeichnungen, wie dort und gebe alle Zahlen in Dan. an, dessen Voltwerth stets bemerkt wird. Zu betonen ist nochmals, dass dieser

1) F. Paschen, Wied. Ann. **41**, p. 42. 1890; l. c. bezieht sich stets hierauf.

2) F. Paschen, l. c. p. 64.

Werth vor und nach jeder Beobachtungsreihe ermittelt wurde, ebenso, wie die Electrometercurve.

Die Lösungen befinden sich in zwei verschiedenen Näpfen. Ein Heber, der mit der einen Lösung gefüllt und gegen die andere durch ein Stück Kälberblase¹⁾ geschlossen ist, verbindet sie.²⁾ Zunächst kamen sogenannte „Concentrationsketten“ zur Untersuchung.

Versuch I.

Zinksulfatlösungen I und II mit Electroden aus amalgamirtem Zink.

Bei dieser Anordnung zeigten sich nicht die im letzten Beispiel der früheren Mittheilung störenden Unregelmässigkeiten. Die Messung der Kraft des ganzen Elementes controllirt ihre Constanz. Man kann sich davon überzeugen, dass dieselbe mit der aus den Einzelmessungen berechneten übereinstimmt. Es seien zunächst die vollständigen Beobachtungsdaten für drei Reihen mitgetheilt. Die Zahlen werden nach den anfangs beigefügten Erläuterungen verständlich sein.

1) Diese ist ohne Einfluss. Ein Concentrationselement (aus Zinksulfat) wurde so eingerichtet, dass der mit einer Blase geschlossene Heber gegen einen capillaren ohne Blase vertauscht werden konnte, ohne dass dadurch sonst etwas (die Concentration der Lösungen um die Electroden) geändert wurde. Diese Vertauschung brachte nicht den geringsten Unterschied. Ebenso ist es gleichgültig, ob die Lösungen unter gleichem Druck an die Blase grenzen oder nicht. Die eine befand sich in einem verticalen 300 cm hohen, unten mit der Blase gegen die andere verschlossenen Glasrohre; das Rohr trug unten noch einen Abflusshahn zur bequemen und schnellen Aenderung der Flüssigkeitssäule im Rohr und die eingekittete Electrode dieser Flüssigkeit. (Ein Versuch mit der gleichen Flüssigkeit im Rohr und unten im Napf zeigte, dass dieser auf die Electrode ausgeübte Druck keinen Einfluss hatte; die Kraft des Elementes war und blieb Null.) Wieder ergab sich nicht die geringste Aenderung der Kraft des Elementes mit der Höhe der Flüssigkeit im Rohr. Da diese Aenderungen nur die Grenzfläche zwischen den Flüssigkeiten betreffen und sonst im Element Alles ungeändert bleibt, so sind dieselben ohne Einfluss auf die Kraft zwischen den Flüssigkeiten.

2) Alle Salze waren als puriss. gekauft. Sie sollen angeblich von der Firma Merck stammen.

A. 1 Dan. = 1,0761 Volt.

Spec. Gew. von I = 1,406 bei 18,4° C.¹⁾

„ „ „ II = 1,054 „ 18,0° C.

- Comp. Druck
gesond. Einstellungen
- 1) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{Zn} = 33,5 \quad 35,4 \quad 34,1 \quad 33,0 \quad 34,0 = 0,0258 \text{ Dan.}$
 - 2) $\text{Zn} \mid \text{II} \mid \text{I} \mid \text{S} = 0,5 \text{ Dan.} + 74,7 \quad 77,0 \quad 76,2 \quad 77,0 \mid 76,2 = 0,5605 \text{ Dan.}$
(Also die Messung des Restbetrages der Kraft nach Gegenschaltung von 0,5 Dan.).
 - 3) $\text{Zn} \mid \text{II} \mid \text{S} = 0,5 + 107,1 \quad 108,2 \quad 107,5 \quad 107,6 = 0,5876 \text{ Dan.}$
 - 4) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{Zn} = 33,5 \quad 32,6 \quad 32,7 \quad 33,4 \mid 33,1 = 0,0251 \text{ Dan.}$
 - 5) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{S} = 0,5 + 83,7 \quad 85,5 \quad 83,8 (=0,5670) \quad 89,2 (=0,5715) \quad 87,1$
Mittel: 85,9 = 0,5687 Dan.
 - 6) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{S} = 0,5 + 45,8 \quad 46,8 \quad 46,3 \mid 46,3 = 0,5358 \text{ Dan.}$
 - 7) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{Zn} = 34,0 \quad 33,8 \mid 33,9 = 0,0257 \text{ Dan.}$ Es folgt:
 $\text{I} \mid \text{II} = 0,0271 \text{ aus 2) u. 3) } 0,0329 \text{ aus 5) u. 6) } \mid 0,0300 \text{ Dan.}$

B. Spec. Gew. I = 1,406 $t = 18,2$

II = 1,163 $t = 18,5$.

- 1) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{Zn} = 22,6 \quad 21,7 \quad 21,8 \mid 22,0 = 0,0164 \text{ Dan.}$
- 2) $\text{Zn} \mid \text{II} \mid \text{I} \mid \text{S} = 0,5 + 66,7 \quad 66,3 \quad 67,1 \quad 66,7 = 0,5526 \text{ Dan.}$
- 3) $\text{Zn} \mid \text{II} \mid \text{S} = 0,5 + 88,2 \quad 87,0 \quad 86,5 \mid 87,2 = 0,5699 \text{ Dan.}$
- 4) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{Zn} = 21,8 \quad 21,3 \quad 22,0 \mid 21,7 = 0,0162 \text{ Dan.}$
- 5) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{S} = 0,5 + 67,3 \quad 67,2 \quad 67,3 \quad 67,3 = 0,5530 \text{ Dan.}$
- 6) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{S} = 0,5 + 47,4 \quad 46,6 \quad 47,1 \mid 47,0 = 0,5364 \text{ Dan.}$
- 7) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{Zn} = 22,4 \quad 21,9 \mid 22,2 = 0,0166 \text{ Dan.}$ Es folgt:
 $\text{I} \mid \text{II} = 0,0173 \text{ aus 2) u. 3) } 0,0166 \text{ aus 5) u. 6) } \mid 0,0170 \text{ Dan.}$

C. Spec. Gew. I = 1,163 $t = 18,5$

vorher II = 1,055 $t = 18,0$.

- 1) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{Zn} = 12,9 \quad 12,4 \mid 12,7 = 0,0036 \text{ Dan.}$
- 2) $\text{Zn} \mid \text{II} \mid \text{I} \mid \text{S} = 0,5 + 102,3 (=0,5828) \quad 97,0 (=0,5780) \quad 99,6 \quad 99,9 \quad 98,9$
Mittel: 99,9 = 0,5802 Dan.

1) Zugleich Temperatur der Lösungen unmittelbar vor oder nach der Messung. Die Aenderung der Temperatur während der Messung betrug höchstens 1° C.

ebenso die Kräfte an den Electroden (sie nahmen allmählich ab).

Die Handhabung der Strahlelectrode ist in diesem Electrolyten etwas schwieriger, wie bereits früher bemerkt.¹⁾

Versuch III.

Bleiacetatlösungen mit Electroden aus (gewalztem) Bleiblech.

1 Dan. = 1,0753 Volt.

Spec. Gew. der Lösungen: I = 1,238 $t = 18,5$

II = 1,032 $t = 18,2$.

Pb | I | II | Pb = 0,0152 (1) 0,0150 (4) 0,0143 (7)

$\begin{array}{c} \text{Pb} \text{---} \text{II} \text{---} \text{I} \text{---} \text{S} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} = 0,1609 (2) \qquad \begin{array}{c} \text{Pb} \text{---} \text{I} \text{---} \text{II} \text{---} \text{S} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} = 0,0736 (5)$

$\begin{array}{c} \text{Pb} \text{---} \text{II} \text{---} \text{S} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} = \frac{0,0884 (3)}{0,0725} \qquad \begin{array}{c} \text{Pb} \text{---} \text{I} \text{---} \text{S} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} = \frac{0,1475 (6)}{0,0739}$

$\begin{array}{c} \text{II} \text{---} \text{I} \\ \text{---} \text{---} \end{array} = 0,0732$

Ein zweiter, ebenso regelmässiger Versuch ergab $\frac{0,0722}{\text{Mittel } 0,0727}$

Versuch IV.

Chlorkalium zwischen Quecksilberelectroden.²⁾

1 Dan. = 1,0750 Volt.

A. Spec. Gew. I = 1,168 $t = 17,6$

II = 1,016 $t = 17,6$.

Hg | I | II | Hg = 0,1025 (1) 0,1028 (4) 0,1020 (7)

$\begin{array}{c} \text{Hg} \text{---} \text{II} \text{---} \text{I} \\ \text{---} \text{---} \end{array} = 0,5862 (2) \qquad \begin{array}{c} \text{Hg} \text{---} \text{I} \text{---} \text{II} \\ \text{---} \text{---} \end{array} = 0,3996 (5)$

$\begin{array}{c} \text{Hg} \text{---} \text{II} \\ \text{---} \end{array} = \frac{0,5018 (3)}{0,0844} \qquad \begin{array}{c} \text{Hg} \text{---} \text{I} \\ \text{---} \end{array} = \frac{0,4857 (6)}{0,0861}$

II | I = 0,0853 Ferner als Mittel:

$\begin{array}{c} \text{Hg} \text{---} \text{I} \\ \text{---} \end{array} = 0,4853$
 Ein anderer Vers. v. gleich. Regelmässigkeit gab: $\frac{0,0861}{\text{Mittel } 0,0857}$ $\begin{array}{c} \text{Hg} \text{---} \text{II} \\ \text{---} \end{array} = 0,5022$

1) F. Paschen, l. c. p. 65.

2) Mit welchen sich das abfliessende Quecksilber vereinigte. Wurde es besonders aufgefangen, so ergab sich kein Unterschied; ebenso in Versuch V (Durchmesser meiner Näpfe 10 cm, Höhe der Flüssigkeitsschichten in ihnen 3 cm. Vgl. l. c. p. 67 Anm.).

B. Spec. Gew. I = 1,011 $t = 17,7$
 II = 1,000 $t = 17,2$.

$$\overrightarrow{\text{Hg} | \text{I} | \text{II} | \text{Hg}} = 0,0627 (1) \quad 0,0551 (4) \quad 0,0590 (7)$$

$$\overleftarrow{\text{Hg} | \text{II} | \text{I}} = 0,5610 (2) \quad \overleftarrow{\text{Hg} | \text{I} | \text{II}} = 0,4720 (5)$$

$$\overleftarrow{\text{Hg} | \text{II}} = 0,5306 (3) \quad \overleftarrow{\text{Hg} | \text{I}} = 0,5070 (6)$$

$$0,0304$$

$$0,0350$$

$$\overrightarrow{\text{I} | \text{II}} = 0,0327$$

Ferner als Mittel:

$$\overleftarrow{\text{Hg} | \text{I}} = 0,5055$$

Ein anderer Versuch verlief analog und gab:

$$0,0343$$

$$\text{Mittel } 0,0335$$

$$\overleftarrow{\text{Hg} | \text{II}} = 0,5298$$

Versuch V.

Salzsäurelösungen zwischen Quecksilberelectroden.

1 Dan. = 1,0750 Volt.

Spec. Gew. I = 1,020 $t = 18,0$

II = 1,008 $t = 18,0$.

$$\overrightarrow{\text{Hg} | \text{I} | \text{II} | \text{Hg}} = 0,0451 (1) \quad 0,0432 (4) \quad 0,0401 (7)$$

$$\overleftarrow{\text{Hg} | \text{II} | \text{I}} = 0,5593 (2) \quad \overleftarrow{\text{Hg} | \text{I} | \text{II}} = 0,4655$$

$$\overleftarrow{\text{Hg} | \text{II}} = 0,5051 (3) \quad \overleftarrow{\text{Hg} | \text{I}} = 0,5153$$

$$0,0542$$

$$0,0498$$

$$\overrightarrow{\text{I} | \text{II}} = 0,0520$$

Ferner als Mittel:

$$\overleftarrow{\text{Hg} | \text{I}} = 0,5133$$

Ein anderer Versuch verlief analog und gab:

$$0,0529$$

$$\text{Mittel } 0,0525$$

$$\overleftarrow{\text{Hg} | \text{II}} = 0,5061$$

Wir stellen die in Volt umgerechneten Ergebnisse zusammen. In der folgenden Tabelle sind die Zahlen der dritten Spalte aus den Procentgehalten berechnet, welche den betreffenden Tabellen im Leitfaden von F. Kohlrausch entnommen sind. $\overleftarrow{\text{II} | \text{I} | \Delta}$ würde (in Volt) die electromotorische Kraft zwischen zwei Lösungen vorstellen, deren Concentration (Anzahl Gramme in 100 ccm H_2O) sich um 1 g unterscheiden, wenn die Concentrationen selbst ohne Einfluss wären. m = Moleculargewicht. Die Zahlen der letzten Spalte geben die relative electromotorische Kraft zwischen zwei Lösungen, deren Concentrationen (Anzahl Molecüle im gleichen Volumen) sich um die gleiche Anzahl Molecüle unterscheiden. I ist stets die concentrirtere Lösung.

Lösung	Spec. Gew.	Gramm in 100 ccm H ₂ O	$\leftarrow \Delta$	Π I Volt $\leftarrow$	Π I Δ $\leftarrow$	$m \cdot \Pi$ I Δ $\leftarrow$
ZnSO ₄ . . .	1,436 ¹⁾	50,6	47,2	0,0386	0,0 ₃ 819	0,132
	1,034 ¹⁾	3,4				
	1,406	45,6	39,9	0,0323	0,0 ₃ 810	0,131
	1,054	5,7				
	1,406	45,6	28,5	0,0183	0,0 ₃ 643	0,104
	1,163	17,1				
	1,163	17,1	11,3	0,0080	0,0 ₃ 703	0,114
	1,057	5,8				
CuSO ₄ . . .	1,167	18,3	15,7	-0,0594	-0,00378	-0,602
	1,026	2,6				
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	1,238	37,8	33,3	-0,0782	-0,00235	-0,762
	1,032	4,5				
KCl. . . .	1,168	32,5	29,9	0,0921	0,00308	0,229
	1,016	2,6				
	1,011	1,8	1,65	0,0360	0,0217	1,63
	1,000	0,15				
HCl	1,020	4,4	2,6	0,0565	0,0218	0,792
	1,008	1,8				

Zu dem, was man aus dieser Tabelle leicht ersehen kann, vermag ich nichts allgemeines über diese einfache Gattung der Flüssigkeitskräfte hinzuzufügen.

Betreffs der Publicationen des Hrn. J. Moser²⁾ über Verdünnungsconstanten erlaube ich mir die Bemerkung, dass man nach seiner Darstellung glauben könnte, es sei die von ihm bestimmte und so benannte Verdünnungsconstante ein Characteristicum der betreffenden Salzlösung. Es ist wohl unnöthig, hierauf näher einzugehen, da die Theorie des Hrn. v. Helmholtz, welche Moser's Experimente veranlasste, der electromotorischen Kraft der sogenannten Concentrations-elemente eine ganz andere Bedeutung zuschreibt. Der Einfluss der Concentration auf die Kraft M/L an der Electrode M (L ist der Electrolyt) kann so gross sein, dass dieser der Kraft des ganzen Elementes sogar eine andere Richtung verleiht, als die Kraft zwischen den Lösungen hat (ZnSO₄ zwischen Zinkelectroden). Wählt man dann für dieselben zwei Lösungen Electroden aus einem anderen Metall M_1 , welches sich ebenfalls der Flüssigkeit gegenüber chemisch indifferent verhält, dessen

1) Dem letzten Beispiel der früheren Mittheilung entnommen.

2) Eine Zusammenstellung derselben findet sich Wien. Ber. 94. p. 115. 1886. Einige Ausstellungen an denselben s. W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. August 1890. p. 165.

Kraft M_1/L aber weniger von der Concentration beeinflusst wird, so erhält die Kraft des Elementes (kein Concentrations-element mehr) die Richtung derjenigen zwischen den Flüssigkeiten (ZnSO_4 zwischen Hg-Electroden.¹⁾ Das Element blieb stets so gut wie geöffnet.).

Eine Theorie der oben gemessenen Kräfte hat Hr. W. Nernst²⁾ gegeben. Nach derselben soll die electromotorische Kraft in Volt zwischen zwei Lösungen des gleichen Salzes dargestellt werden durch den Ausdruck:

$$\text{I} \begin{array}{c} \text{II} \\ \longrightarrow \end{array} = 0,860 T \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{p_1}{p_2} 10^{-4}; \quad T = \text{absolute Temp.}$$

p_1 } osmot. Druck des Salzes { I I soll die concentrirtere
 p_2 } in den Lösungen { II, sein, also $p_1 > p_2$,
 $\frac{u}{v}$ } absolute Wanderungsgeschwindigkeiten des $\frac{\text{Kation}}{\text{Anion}}$ des Salzes.

Die Richtung ist die des Pfeiles, wenn $u > v$ und umgekehrt, wenn $u < v$ ist.

Diese Formel hat nach Nernst zunächst nur für Salze einwerthiger Metalle und sehr verdünnte Lösungen Gültigkeit.

Die sich an die Theorie anschliessenden Versuche von Nernst bestehen in der Messung von Ketten mit vier verschiedenen Flüssigkeitslösungen. Die electromotorischen Kräfte an den Electroden heben sich gegenseitig auf, da letztere sich in gleichen Salzlösungen befinden. Die Zusammenstellung der vier Flüssigkeiten zu der Kette geschieht im übrigen unter Zugrundelegung eines allgemeinen Principes (in anderer Weise, als bei J. Worm Müller) in der Absicht, dass sich zwei Flüssigkeitskräfte ebenfalls aufheben sollen. Die Differenz der noch bleibenden zwei ergibt dann die Messung; diese stimmt mit der aus der Formel berechneten Differenz für mehrere Beispiele.

Abgesehen davon, dass diese Messungen keine einzelne Kraft ergeben können (wie auch diejenigen von J. Worm Müller nicht), beruht das allgemeine Superpositionsprincip des Hrn. Nernst, wie seine ganze Theorie auf Principien,

1) F. Paschen, l. c. p. 68.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. August 1889. p. 136.

deren Gültigkeitsnachweis der Zukunft noch anheimgestellt ist. Dasselbe gilt von der analogen Theorie des Herrn M. Planck¹⁾, welche sich von derjenigen des Hrn. Nernst nicht wesentlich unterscheidet und zu denselben Resultaten gelangt.

Meine Resultate vermag ich nicht mit ihr in Einklang zu bringen. Abgesehen von den Zinksulfatlösungen, für welche die Richtung der beobachteten Kraft nicht mit derjenigen der Formel stimmt, müsste diese Theorie auf die Salzlösungen der Versuche IV B und V anwendbar sein. Allein wir finden für KCl eine ebenso grosse Kraft, wie für HCl bei gleichem Concentrationsunterschied, trotzdem die erstere nach der Formel (übrigens mit umgekehrtem Vorzeichen) fast verschwinden und die letztere wegen der grossen Beweglichkeit des H einen hohen Werth ergeben müsste. Unterscheiden sich die Lösungsgehalte durch eine gleiche Zahl Molecüle, so ergibt KCl sogar eine grössere Kraft als HCl.

Münster, den 22. Juli 1890.

1) M. Planck, Wied. Ann. **39**. p. 161. 1890.