ÜBER ELEKTROLYTISCHE KURZSCHLÜSSE IN FLÜSSIGKEITSKETTEN¹⁾.

Von Otto Sackur.

Es ist bekannt, dass man die an der Berührungsstelle zweier verschieden konzentrierter Lösungen eines Elektrolyten auftretende Potentialdifferenz durch einen „elektrolytischen Kurzschluss“ (Nernst) beliebig klein machen kann, nämlich durch den Zusatz eines gleichionigen²⁾ Elektrolyten. Der analytische Ausdruck für die Beeinflussung dieser Potentialdifferenz durch einen beliebig konzentrierten Zusatz ist von Abegg und Bose³⁾ auf Grund der Nernstschen Theorie von der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen aufgestellt worden. Befindet sich in den Lösungen 1 und 2 das Salz KA in den Konzentrationen c und $c + dc$, das Salz KA' in beiden in derselben Konzentration γ , so ergibt sich unter der Voraussetzung, dass beide Salze vollständig in ihre Ionen gespalten sind, die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle

$$d\varphi = \frac{RT}{\varepsilon} \frac{(u-v)dc}{c(u+v) + \gamma(u+v')}.$$

ε bedeutet die Faradaysche Konstante, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, u und v die Ionenbeweglichkeiten des Salzes KA , v' die des Anions A' . Hat das Salz KA in beiden Lösungen die endliche Konzentrationsdifferenz $c_1 - c_2$, so ergibt sich durch Integration

$$(1) \quad \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{\varepsilon} \frac{u-v}{u+v} \ln c_1 + \gamma \frac{u+v'}{u+v} \frac{1}{c_2 + \gamma \frac{u+v'}{u+v}}.$$

Sind die Elektrolyte nicht vollständig dissoziiert, so bedeuten c_1 , c_2 und γ die bezüglichen Ionenkonzentrationen, unter der Voraussetzung, dass der Dissoziationsgrad von KA' trotz der Beeinflussung durch KA in beiden Lösungen nicht merklich verschieden ist. Für $\gamma = 0$ geht

1) Auszug aus einer ausführlichen Arbeit, welche in Ostwalds Zeitschrift erscheinen wird.

2) Vergl. z. B. Bugarszky, Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, S. 150.

3) Ostwalds Zeitschr. **30**, 545.

die Formel in die bekannte Nernstsche Formel

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

über, für $\gamma = \infty$ wird $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$.

Gegen die Beweisführung, deren sich Abegg und Bose (l. c.) bei Ableitung dieser Formel bedienen, und gegen ihre Richtigkeit erhob Herr Professor Planck brieflich Herrn Professor Abegg gegenüber Einwendungen.

Ich habe jedoch diese Gleichung 1 noch auf einem anderen, wie ich hoffe, physikalisch und mathematisch einwandfreiem Wege abgeleitet, worüber an anderer Stelle ausführlich berichtet werden wird.

Die experimentelle Prüfung der Abegg-Boseschen Gleichung stösst auf Schwierigkeiten, da ja die an der Berührungsstelle zweier Lösungen auftretende Potentialdifferenz für sich allein der Messung nicht zugänglich ist. Die Elektroden, die die Verbindung des metallischen Stromkreises mit dem flüssigen herstellen, weisen immer Potentialdifferenzen mit den sie umgebenden Lösungen auf, so dass nur die Summe von mindestens drei Potentialsprüngen der direkten Messung zugänglich ist. Man kann jedoch diese Schwierigkeit umgehen durch Herstellung einer solchen Kombination von Konzentrationsketten, dass sich sämtliche Potentialdifferenzen, mit Ausnahme der gesuchten an der Berührungsstelle der beiden Lösungen, zu Null addieren. Eine solche Kombination ist z. B. die Kette

Die gesamte elektromotorische Kraft dieser Kette setzt sich aus sechs, durch die Ziffern 1 bis 6 bezeichneten Potentialsprüngen zusammen,

deren Grösse sich nach der Nernstschen Theorie einzeln berechnen lässt.

Ist P die Lösungstension einer $Ag | AgCl$ -Elektrode, so ist

$$\begin{aligned}\pi_1 &= -\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P}{c_1}, & \pi_3 &= -\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P}{c_2}, \\ \pi_2 &= -\frac{RT}{\varepsilon} \frac{u_K - v_{Cl}}{u_K + v_{Cl}} \ln \frac{c_1(u_K + v_{Cl}) + \gamma(u_K + v_{NO_3})}{c_2(u_K + v_{Cl}) + \gamma(u_K + v_{NO_3})}, \\ \pi_4 &= -\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P}{c_2}, & \pi_6 &= +\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P}{c_1}, \\ \pi_5 &= -\frac{RT}{\varepsilon} \frac{u_{Li} - v_{Cl}}{u_{Li} + v_{Cl}} \ln \frac{c_1(u_{Li} + v_{Cl}) + \gamma(u_{Li} + v_{NO_3})}{c_2(u_{Li} + v_{Cl}) + \gamma(u_{Li} + v_{NO_3})}.\end{aligned}$$

Es ist $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6 = 0$. Ferner ist π_2 sehr klein, da die Beweglichkeiten des Kalium- und des Chlor-Ions sehr nahe gleich sind, also ihre Differenz $u_K - v_{Cl}$ fast $= 0$ ist. Mithin ist die gemessene E. M. K. $\pi = \pi_5$. Zur Berechnung der Grösse π_5 ist nur die Kenntnis der Ueberführungszahl des Lithiumchlorides und die der spezifischen Leitfähigkeiten κ_1 und κ_2 der beiden Lösungen

notig; denn der unter dem Logarithmus stehende Bruch ist gleich dem Verhältnis der Leitfähigkeiten $\frac{\kappa_1}{\kappa_2}$ dieser beiden Lösungen.

Die Verifizierung der obigen Kette erfordert die Herstellung von je zwei Lösungen von $KCl + KNO_3$ und $LiCl + LiNO_3$ von genau gleichen Chlor-Ionenkonzentrationen c_1 , resp. c_2 . Dies ist in absoluter Exaktheit nicht möglich, doch können wir annehmen, dass bei gleicher chemischer Gesamtkonzentration das Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ in den beiden verschiedenen konzentrierten Kalium- und Lithiumsalzlösungen dasselbe ist, d. h. dass der Dissoziationsgrad von $LiCl$ durch den Zusatz des ihm ganz ähnlichen Salzes $LiNO_3$ ebenso beeinflusst wird, wie der des KCl durch den gleichen Zusatz von KNO_3 . Denn schon die Gleichheit des Verhältnisses $\frac{c_1}{c_2}$ in den beiden Lösungspaares bedingt das Verschwinden der Summe $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6$.

Die absolute Grösse der Ionenkonzentration ist gleichgültig, da zur Prüfung der Gleichung 1 ja nur die Kenntnis der Leitfähigkeiten notwendig ist.

Zur Messung der elektromotorischen Kräfte bediente ich mich der Poggendorfschen Kompensationsmethode. Als Nullinstrument diente ein empfindliches d'Arsonvalsches Spiegelgalvanometer. Bei der Herstellung und Anwendung der Elektroden und Elemente folgte ich im wesentlichen den Ratschlägen von Jahn¹⁾. Meist waren die Elemente, die in einem Thermostaten von 18° standen, bis auf wenige Zehntel, oft auf Hundertstel Millivolt konstant. Zeigten sie grössere Schwankungen, so wurden diese Werte für ungenau gehalten und nicht in die folgenden Tabellen aufgenommen. Die Chlorsilber-Elektroden waren dann durch den zersetzenden Einfluss des nicht vollständig auszuschliessenden Lichtes unbrauchbar geworden und mussten neu chloriert werden.

Jedes der in den folgenden Tabellen enthaltenen Potentiale ist der Mittelwert von drei mit verschiedenen Elektroden gemessenen Potentialen, die ihrerseits das Mittel von vier bis acht Einzelmessungen mit verschiedenen Widerständen und zu verschiedenen Zeiten darstellen.

I. Kaliumchlorid — Kaliumnitrat.

Es wurde immer eine $\frac{1}{500}$ n. Lösung des Chlorides gegen eine $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{25}$ n. Lösung geschaltet. Die in jeder dieser Kette konstante Konzentration des KNO_3 betrug $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{25}$ n. Die Lösungen wurden durch Verdünnen von genau 0,1 n. Lösungen hergestellt.

I. $KCl \frac{1}{100}$ n. $KCl \frac{1}{500}$ n.			
KNO_3	π	KNO_3	π
$\frac{1}{200}$	0,0392 Volt,	$\frac{1}{50}$	0,0391 Volt,
$\frac{1}{100}$	0,0401 „	$\frac{1}{25}$	0,0392 „
$KCl \frac{1}{50}$ n. $KCl \frac{1}{500}$ n.			
$\frac{1}{200}$	0,0544 Volt,	$\frac{1}{50}$	0,0567 Volt,
$\frac{1}{100}$	0,0573 „	$\frac{1}{25}$	0,0559 „
$KCl \frac{1}{25}$ n. $KCl \frac{1}{500}$ n.			
$\frac{1}{200}$	0,0712 Volt,	$\frac{1}{50}$	0,0723 Volt,
$\frac{1}{100}$	0,0724 „	$\frac{1}{25}$	0,0725 „

II. Lithiumchlorid — Lithiumnitrat.

$LiCl \frac{1}{100}$ n. $LiCl \frac{1}{500}$ n.			
$LiNO_3$	π	$LiNO_3$	π
$\frac{1}{200}$	0,0341 Volt	$\frac{1}{50}$	0,0371 Volt,
$\frac{1}{100}$	0,0362 „	$\frac{1}{25}$	0,0368 „

1) Ostwalds Zeitschr. **33**, 545 ff.

$LiCl \frac{1}{50} n. \parallel LiCl \frac{1}{500} n.$		$LiNO_3 \quad \pi$		$LiNO_3 \quad \pi$	
$\frac{1}{200}$	0,0466 Volt	$\frac{1}{50}$	0,0533 Volt,		
$\frac{1}{100}$	0,0510 "	$\frac{1}{25}$	0,0531 "		
$LiCl \frac{1}{25} n. \parallel LiCl \frac{1}{500} n.$		$LiNO_3 \quad \pi$		$LiNO_3 \quad \pi$	
$\frac{1}{200}$	0,0584 Volt	$\frac{1}{50}$	0,0656 Volt,		
$\frac{1}{100}$	0,0628 "	$\frac{1}{25}$	0,0682 "		

Die an der Berührungsstelle der beiden Lösungen $LiCl = c_1 + LiNO_3 = \gamma$ und $LiCl = c_2 + LiNO_3 \gamma$ auftretende Potentialdifferenz erhält man durch Subtraktion der in Tabelle II angegebenen Potentiale von den entsprechenden der Tabelle I. Zur Berechnung dieser Grösse nach Gleichung 1 wurden die spezifischen Leitfähigkeiten dieser beiden Lösungen nach der bekannten Wechselstrommethode im Thermostaten bei 18° gemessen. Ferner dienten zur Berechnung die Werte

$$\frac{R}{2} = 0,860 \cdot 10^{-4}, T = 291, \frac{u-v}{u+v} = 0,281.$$

Man erhält dann folgende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung.

$LiCl \frac{1}{100} n. \parallel LiCl \frac{1}{500} n.$		$LiNO_3 \quad \pi$		$LiNO_3 \quad \pi$	
$\frac{1}{200}$	$\frac{148 \cdot 10^{-5}}{72,2 \cdot 10^{-5}} = 2,05$	ber. π	gef. π		
		0,0050 Volt,	0,0051 Volt,		
$\frac{1}{100}$	$\frac{191 \cdot 10^{-5}}{116 \cdot 10^{-5}} = 1,64$	0,0035 "	0,0039 "		
$\frac{1}{50}$	$\frac{283 \cdot 10^{-5}}{209 \cdot 10^{-5}} = 1,35$	0,0021 "	0,0020 "		
$\frac{1}{25}^*$	$\frac{457 \cdot 10^{-5}}{390 \cdot 10^{-5}} = 1,17$	0,0011 "	0,0024 "		
$LiCl \frac{1}{50} n. \parallel LiCl \frac{1}{500} n.$		$LiNO_3 \quad \pi$		$LiNO_3 \quad \pi$	
$\frac{1}{200}$	$\frac{238 \cdot 10^{-5}}{72,2 \cdot 10^{-5}} = 3,3$	0,0084 Volt,	0,0078 Volt,		
$\frac{1}{100}$	$\frac{281 \cdot 10^{-5}}{116 \cdot 10^{-5}} = 2,51$	0,0064 "	0,0061 "		
$\frac{1}{50}$	$\frac{383 \cdot 10^{-5}}{209 \cdot 10^{-5}} = 1,82$	0,0042 "	0,0034 "		
$\frac{1}{25}$	$\frac{542 \cdot 10^{-5}}{390 \cdot 10^{-5}} = 1,39$	0,0023 "	0,0028 "		
$LiCl \frac{1}{25} n. \parallel LiCl \frac{1}{500} n.$		$LiNO_3 \quad \pi$		$LiNO_3 \quad \pi$	
$\frac{1}{200}$	$\frac{425 \cdot 10^{-5}}{72,2 \cdot 10^{-5}} = 5,88$	0,0124 Volt,	0,0128 Volt,		
$\frac{1}{100}$	$\frac{456 \cdot 10^{-5}}{116 \cdot 10^{-5}} = 3,93$	0,0096 "	0,0096 "		
$\frac{1}{50}$	$\frac{546 \cdot 10^{-5}}{209 \cdot 10^{-5}} = 2,61$	0,0067 "	0,0067 "		
$\frac{1}{25}$	$\frac{715 \cdot 10^{-5}}{390 \cdot 10^{-5}} = 1,83$	0,0042 "	0,0043 "		

1) Kohlrausch und Holborn, Leitverm. d. Elektrolyse, S. 201.

Die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten betragen, mit Ausnahme des einen mit einem * bezeichneten, nur wenige Zehntel Millivolt und sind bald positiv, bald negativ, ein Beweis dafür, dass sie nur durch Versuchsfehler entstanden sind. Die Uebereinstimmung ist daher besonders mit Rücksicht darauf, dass durch die Subtraktion zweier Potentiale sich die Beobachtungsfehler jeder einzelnen Messung verdoppeln können, als vollkommen befriedigend zu bezeichnen.

Um eine weitere Prüfung der Gleichung 1 zu ermöglichen, wurden Konzentrationsketten von der Form

gemessen.

III. Salzsäure — Salpetersäure.

Auch in der folgenden Tabelle sind nur die Mittelwerte aus den ebenfalls vorzüglich übereinstimmenden Einzelwerten angegeben.

$HCl \frac{1}{100} n. \parallel HCl \frac{1}{500} n.$		$HNO_3 \quad \pi$		$HNO_3 \quad \pi$	
$\frac{1}{200}$	0,0512 Volt,	$\frac{1}{50}$	0,0445 Volt,		
$\frac{1}{100}$	0,0480 "	$\frac{1}{25}$	0,0430 "		
$HCl \frac{1}{50} n. \parallel HCl \frac{1}{500} n.$		$HNO_3 \quad \pi$		$HNO_3 \quad \pi$	
$\frac{1}{200}$	0,0753 Volt,	$\frac{1}{50}$	0,0658 Volt,		
$\frac{1}{100}$	0,0709 "	$\frac{1}{25}$	0,0625 "		
$HCl \frac{1}{25} n. \parallel HCl \frac{1}{500} n.$		$HNO_3 \quad \pi$		$HNO_3 \quad \pi$	
$\frac{1}{200}$	0,1008 Volt,	$\frac{1}{50}$	0,0882 Volt,		
$\frac{1}{100}$	0,0951 "	$\frac{1}{25}$	0,0823 "		

Durch Subtraktion der in Tabelle I angegebenen Potentiale von den entsprechenden der Tabelle III erhält man die an der Berührungsstelle der Lösungen $HCl = c_1 + HNO_3 = \gamma$ und $HCl = c_2 + HNO_3 = \gamma$ auftretende Potentialdifferenz.

Zur Berechnung wurden ebenfalls die spezifischen Leitfähigkeiten gemessen. Für $\frac{u-v}{u+v}$ wurde der Wert 0,652¹⁾ angenommen.

Die Uebereinstimmung bei den aus HCl und HNO_3 gebildeten Flüssigkeitsketten ist ebenso gut wie bei den Lithiumsalzlösungen. Die Ab-

1) Jahn, Zeitschr. f. phys. Chemie **33**, 566.

$HCl \frac{1}{100} \text{ n.} \parallel HCl \frac{1}{500} \text{ n.}$			
HNO_3	$\frac{z_1}{z_2}$	ber. π	gef. π
$\frac{1}{200}$	$\frac{54,2 \cdot 10^{-4}}{26,1 \cdot 10^{-4}} = 2,08$	0,0120 Volt,	0,0120 Volt,
$\frac{1}{100}$	$\frac{73,2 \cdot 10^{-4}}{43,7 \cdot 10^{-4}} = 1,67$	0,0084 „	0,0079 „
$\frac{1}{50}$	$\frac{107 \cdot 10^{-4}}{78,7 \cdot 10^{-4}} = 1,36$	0,0050 „	0,0054 „
$\frac{1}{25}^*$	$\frac{175 \cdot 10^{-4}}{148 \cdot 10^{-4}} = 1,18$	0,0027 „	0,0038 „
$HCl \frac{1}{50} \text{ n.} \mid HCl \frac{1}{500} \text{ n.}$			
$\frac{1}{200}$	$\frac{91,2 \cdot 10^{-4}}{26,1 \cdot 10^{-4}} = 3,50$	0,0205 Volt,	0,0209 Volt,
$\frac{1}{100}^{**}$	$\frac{107,6 \cdot 10^{-4}}{43,7 \cdot 10^{-4}} = 2,46$	0,0147 „	0,0136 „
$\frac{1}{50}$	$\frac{141,6 \cdot 10^{-4}}{78,7 \cdot 10^{-4}} = 1,80$	0,0096 „	0,0091 „
$\frac{1}{25}$	$\frac{216,5 \cdot 10^{-4}}{148 \cdot 10^{-4}} = 1,46$	0,0062 „	0,0066 „
$HCl \frac{1}{25} \text{ n.} \mid HCl \frac{1}{500} \text{ n.}$			
$\frac{1}{200}$	$\frac{164,5 \cdot 10^{-4}}{26,1 \cdot 10^{-4}} = 6,3$	0,0302 Volt,	0,0296 Volt,
$\frac{1}{100}$	$\frac{173,5 \cdot 10^{-4}}{43,7 \cdot 10^{-4}} = 3,97$	0,0225 „	0,0227 „
$\frac{1}{50}$	$\frac{210 \cdot 10^{-4}}{78,7 \cdot 10^{-4}} = 2,67$	0,0160 „	0,0159 „
$\frac{1}{25}$	$\frac{278 \cdot 10^{-4}}{148 \cdot 10^{-4}} = 1,87$	0,0102 „	0,0098 „

weichungen betragen wieder nur wenige Zehntel Millivolt und sind bald positiv, bald negativ. Nur bei den beiden mit * und ** bezeichneten Werten zeigen sich grössere Differenzen. Während die letzten nur zufälliger Natur und durch eine ungünstige Verdoppelung der Versuchsfehler verursacht zu sein scheint, sehen wir in der ersteren ein Analogon zu den bei den Lithiumsalzlösungen beobachteten. Wir haben in beiden Fällen die Flüssigkeitskette vor uns, in der zu der verdünntesten Chloridlösung ($\frac{1}{100}$ n.) die konzentrierteste Nitratlösung ($\frac{1}{25}$ n.) hinzugesetzt ist. Wir können daher annehmen, dass in diesem

Falle die zur Berechnung gemachte Voraussetzung, nämlich das Verschwinden der Summe $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6$, nicht genau zutrifft. Da in beiden Fällen die E. M. K. π_5 ihrem absoluten Werte nach zu gross gefunden wurde, so müsste bei der Kombination Kaliumsalz—Lithiumsalz $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6 > 0$, also $\pi_1 + \pi_3 > -(\pi_4 + \pi_6)$, bei der Kombination Kaliumsalz—Salzsäure dagegen $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6 < 0$, also $\pi_1 + \pi_3 < -(\pi_4 + \pi_6)$ sein. Da die Lösungen sich mit wachsender Verdünnung mehr und mehr dem Zustande vollkommener Dissociation nähern, so wird die zur Erklärung dieser Ungleichungen anzunehmende Verschiedenheit der Quotienten $\frac{c_1}{c_2}$ in den drei Lösungspaaren bedingt sein durch die Verschiedenheit der Chlor-Ionenkonzentrationen c_1 in den konzentrierteren, d. h. $\frac{1}{100}$ n.-Lösungen. Es müsste also $c_1(HCl) > c_1(KCl) > c_1(LiCl)$ sein, d. h. der Dissociationsgrad einer $\frac{1}{100}$ n. Salzsäure wird durch den verhältnismässig konzentrierten Zusatz von $\frac{1}{25}$ n. HNO_3 weniger herabgedrückt als der des KCl , dieser wieder weniger als der des $LiCl$ durch den gleichen Zusatz der entsprechenden Nitrate.

Wir sehen also, dass das Dissociationsvermögen der Elektrolyte HCl , KCl , $LiCl$ in dieser Reihenfolge abnimmt, eine Anschauung, die auch durch andre Thatsachen, z. B. die Abnahme des molekularen Leitvermögens mit wachsender Konzentration, gestützt wird.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. R. Abegg für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine stets liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung derselben meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Breslau, Physik.-chem. Abteilung d. Chem. Univ.-Laboratoriums.

(Eingegangen: 28. Juni.)

ZUR KENNTNIS DES DISSOCIATIONSZUSTANDES STARKER ELEKTROLYTE.

Von Otto Sackur.

(Zugleich ein Bericht über die Arbeiten von Arrhenius, Ostwalds Zeitschr. **36**, 28; **37**, 315; Jahn, l. c. **36**, 453; **37**, 490; Sand, l. c. **36**, 499; Lehfelddt, **37**, 308; Hausrath, Inauguraldissertation, Göttingen 1901.)

An den Versuch von Jahn¹⁾, die scheinbaren Abweichungen der starken Elektrolyte vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetze durch die Ver-

änderlichkeit der Ionenbeweglichkeiten mit der Konzentration zu erklären, hat sich eine lebhafte Diskussion geschlossen, an der sich ausser ihm selbst vornehmlich die Herren Arrhenius, Sand, Lehfelddt und Hausrath beteiligten. Im folgenden soll zunächst der Versuch gemacht werden,

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **33**, 545; **35**, 1 (1900); cf. auch Referat d. Verf. diese Zeitschr. **7**, 473, Heft 34 (1901).