DIE BESTIMMUNG DER IONENHYDRATATION DURCH MESSUNG VON ELEKTROMOTORISCHEN KRÄFTEN.

Von Gilbert N. Lewis¹⁾.

n der Theorie der Konzentrationsketten scheint ein wesentlicher Punkt bisher übersehen worden zu sein. Man hat angenommen, daß die EMK das wahre Maß der Aenderung der freien Energie ist, die bei der Ueberführung von Salz von höherer zu niederer Konzentration eintritt. Dies ist aber nur richtig, wenn die Ueberführung des Salzes der einzige Vorgang bei dem Stromdurchgang durch eine Zelle ist, und das ist nicht immer der Fall. Wenn die in einer Lösung vorhandenen Ionen hydratisiert sind, so wird Wasser in beiden Richtungen transportiert, wenn Strom hindurchgeht, und wenn das Kation resp. Anion mehr Wasser mit sich führt als das andere, so ist das Resultat des Stromdurchganges eine meßbare Ueberführung des Wassers in der einen oder anderen Richtung. Da die Aktivität²⁾ des Wassers nicht die gleiche in konzentrierten und verdünnten Lösungen ist, so ist dieser Wassertransport von einer Aenderung der freien Energie begleitet.

Die elektrische Arbeit, die man so aus einem Element erhält, wenn ein Elektrizitätsäquivalent hindurchgeht, ist demnach die Summe von zwei Größen, deren eine von dem Ionentransport aus einer Aktivität zu der anderen herrührt, die andere aber von dem Wassertransport aus einer Aktivität in die andere. Es ergibt sich³⁾:

$$EF = \sum n RT \ln \frac{\xi_1}{\xi_2} + n' RT \ln \frac{\xi_1'}{\xi_2'}.$$

Darin ist E die EMK, F die Faradaysche Konstante, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur; n ist die Zahl der Mol eines gegebenen Ions, welches von der ersten Lösung, wo seine Aktivität ξ_1 ist, zu der zweiten, wo seine Aktivität ξ_2 ist, übergeht; n' ist die Molanzahl Wasser, welche aus der ersten Lösung, wo seine Aktivität ξ_1' ist, zu der zweiten, wo sie ξ_2' ist, überführt wird. Wenn eine einfache Konzentrationszelle vorliegt, z. B. zwei Kalomel-elektroden mit KCl von verschiedener Konzentration und wenn man die einfache Annahme macht, daß die Aktivität jedes Ions proportional

seiner Konzentration ist, so wird aus der obigen Gleichung folgende:

$$E = \frac{2 t_c RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} + n' \frac{RT}{F} \ln \frac{\xi_1'}{\xi_2'}.$$

Hier ist t_c die wahre Ueberführungszahl des Kations. Abgesehen von dem letzten Ausdruck ist die Gleichung identisch mit der bekannten Nernstschen Formel. Der letzte Ausdruck kann gänzlich vernachlässigt werden, wenn beide Lösungen verdünnt sind und ξ_1' und ξ_2' nahe gleich sind. Wenn eine Lösung normal ist und die andere 0,1 n., so ist die Aktivität des Wassers in der konzentrierten Lösung etwa um 3 % kleiner. Das letzte Glied obiger Gleichung würde dann 0,0007 Volt ergeben, wenn $n' = 1$ ist.

E. W. Washburn¹⁾ hat die Werte von n' in Lösungen der Chloride von K , Na und Li direkt gemessen und die Zahlen 0,6, 0,8 resp. 1,5 gefunden; das Wasser wandert in allen Fällen in der Richtung des positiven Stromes. Der zweite Ausdruck obiger Formel, der der Hydratation Rechnung trägt, hat also die Größenordnung von $\frac{1}{2}$ bis 1 Millivolt, eine Größe, die sich leicht messen läßt.

Wir können demnach die wichtige Größe n' aus den beobachteten elektromotorischen Kräften einer Konzentrationskette berechnen, vorausgesetzt, daß die Konzentrationen der Ionen sich genau bestimmen lassen und daß man beweisen kann, daß sie den Aktivitäten proportional sind. Dies ist nun leider nicht der Fall und deshalb kann diese Methode zurzeit nicht benutzt werden. Wir erhalten aber hierdurch den Hinweis auf eine andere Methode, die bei der Ermittlung von Ionenhydratationen große Dienste leisten kann.

Wir betrachten eine Kette auf der einen Seite mit einer Thalliumelektrode und einer gesättigten, wässrigen Lösung von Thallochlorid, auf der anderen eine Thalliumelektrode und eine gesättigte Lösung von Thallochlorid in einer molaren Zuckerlösung. Wenn der Strom durch diese Zelle geht, so können vier Stoffe von einer Seite zur anderen transportiert werden, und zwar: 1. Thalliummetall, 2. Thallochlorid, 3. Wasser und 4. Zucker. Wir nehmen an, daß Zucker sich nicht mit den Ionen verbindet und nicht durch den Strom überführt wird. Von den anderen drei Prozessen liefern die

1) Nach eingesandtem englischen Manuskript übersetzt.

2) Ueber die Definition des Ausdruckes „Aktivität“ vergl. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 129 (1907).

3) Lewis, l. c. Gleichung 27.

1) Technology Quarterly, September 1908.

beiden ersten keine Arbeit, denn die Aktivität des Thalliums sowie diejenige des Thallochlorids ist auf beiden Seiten dieselbe. Die Aktivität des Wassers dagegen ist $2\frac{0}{10}$ kleiner in der Zuckerlösung. Da also die Wasserüberführung der einzige Prozeß ist, der mit einer freien Energieänderung verbunden ist, so ist die EMK der Zelle ein direktes Maß für die Menge des überführten Wassers. Man erhält demnach die allgemeine Gleichung:

$$E = -\frac{n'RT}{F} \ln \frac{\xi_1'}{\xi_2'}$$

Hierin sind ξ_1' und ξ_2' die Aktivitäten des Wassers auf den beiden Seiten und n' ist die

Anzahl Mol Wasser, die infolge des Durchganges von einem Faraday transportiert werden.

Eine erfolgreiche Verwendung dieser einfachen Methode zur Bestimmung der relativen Hydratation der Ionen hängt noch allein ab von der Auffindung eines geeigneten Nichtelektrolyten, der durch den Strom nicht überführt wird. Eine experimentelle Untersuchung der Brauchbarkeit dieser Methode ist bereits im hiesigen Laboratorium begonnen worden.

Research Laboratory of Physical Chemistry,
Massachusetts, Institute of Technology in Boston,
Mass., 25. Juni 1908.

(Eingegangen: 10. Juli.)

ÜBER DEN FARBENUMSCHLAG DES PHENOLPHTHALEINS.

Von Rud. Wegscheider.

ür die Dissoziationskonstante des Phenolphthaleins finden sich stark abweichende Angaben. Mc Coy¹⁾ gibt $7,5 \cdot 10^{-11}$, Salm²⁾ $8 \cdot 10^{-10}$. Ich habe daher Herrn A. Schugowitsch veranlaßt, diesbezügliche Versuche zu machen. Eine kürzlich erschienene, auf Anregung von Nernst entstandene Mitteilung von Hildebrand³⁾, der $1,7 \cdot 10^{-10}$ als Dissoziationskonstante des Phenolphthaleins findet, veranlaßt mich, einiges über die bisher von Herrn Schugowitsch gemachten vorläufigen Beobachtungen und die Richtung, in der sie fortgesetzt werden sollen, mitzuteilen.

Es wurden Lösungen von Phenolphthalein und Aetznatron in Wasser, welches 0,5 Raumteile Alkohol enthielt, kolorimetrisch auf ihre Farbstärke geprüft. Als Vergleichslösung diente eine jedesmal frisch bereitete Lösung in dem gleichen alkoholhaltigen Wasser, welche $4,984 \cdot 10^{-5}$ Mole Phenolphthalein und 10^{-3} Mole NaOH im Liter enthielt. Die Versuchstemperatur war 22 bis 24°; auf gute Definierung derselben wurde vorerst kein Wert gelegt. Die Versuche wurden zur ersten Orientierung nach dem Vorgange von Mc Coy unter der Annahme berechnet, daß in alkalischen Phenolphthaleinlösungen ein einfaches hydrolytisches Gleichgewicht nach dem Schema

vorliege, daß die Färbung den Ionen S' zukomme, und daß die Vergleichslösung das Phenolphthalein ausschließlich in Form von S' enthalte.

Nebenbei bemerkt, konnte von vornherein kein Zweifel sein, daß diese Annahmen nicht völlig richtig sein können. Das geht schon aus

den Beobachtungen von Mc Coy hervor, der seine Konstanten aus Einzelwerten berechnete, die ausnahmslos einen deutlichen Gang zeigen.

Die Werte der so berechneten Hydrolysenkonstante $k = \frac{[SH][OH']}{S'}$ finden sich in folgender Tabelle:

Phenolphthalein (Mol/Liter).						
NaOH (Mol/Liter)	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
	$4,984 \cdot 10^{-5}$	$1,994 \cdot 10^{-5}$	$9,968 \cdot 10^{-6}$	$4,984 \cdot 10^{-6}$	$1,994 \cdot 10^{-6}$	$9,968 \cdot 10^{-7}$
$10^5 k$						
$5 \cdot 10^{-4}$	4,4	10,4	6,1	3,6	3,8	4,9
$2 \cdot 10^{-4}$	8,8	5,6	5,1	3,1	5,0	9,0
10^{-4}	16	5,9	5,1	4,3	7,2	6,4
$5 \cdot 10^{-5}$	32	9,0	8,2	6,5	6,8	—
$2 \cdot 10^{-5}$	99	19	14	7,5	—	—
10^{-5}	—	54	29	8,3	—	—

Man sieht aus den links unten durch einen Strich abgetrennten Werten, daß die Konstanten mit abnehmendem NaOH-Gehalt sehr stark ansteigen, sobald auf ein Mol Phenolphthalein nur zwei oder noch weniger Mole NaOH kommen. Auch Hildebrand hat bereits hervorgehoben, daß bei geringer Dissoziation die Konstante einen Gang bekommt. Ist dagegen NaOH in größerem Ueberschuß da, so ist der Gang der Konstanten zwar nicht völlig beseitigt, aber doch vielfach durch Versuchsfehler verwischt.

In erster Annäherung muß es daher immerhin als zulässig erscheinen, aus den oberhalb des Striches befindlichen Konstantenwerten einen Mittelwert zu bilden. Dieser Mittelwert der Hydrolysenkonstante ist $6,3 \cdot 10^{-5}$ und ergibt in Verbindung mit der Dissoziationskonstante des Wassers (bei 23° $1,11 \cdot 10^{-14}$ nach der von Hildebrand gegebenen Tabelle) als Dissoziationskonstante des Phenolphthaleins $1,76 \cdot 10^{-10}$,

1) Americ. chem. Journ. **31**, 512 (1904).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 493 (1907).

3) Z. f. Elektroch. **14**, 351 (1908).