CHEMISCHES GLEICHGEWICHT UND ELEKTROMOTORISCHE KRAFT.

Von H. Danneel.

Betrachten wir irgend eine chemische Reaktion zweiter Ordnung, an der, (um den Fall zu vereinfachen) sich von jedem Stoff immer nur ein Molekül beteiligt, also z. B. eine Reaktion

Diese Reaktion sei eine umkehrbare, d. h. sie kann ebensowohl im Sinne der Gleichung von links nach rechts, wie auch von rechts nach links verlaufen, d. h. es können sich ebensowohl Moleküle der Stoffe a_1 und a_2 zu solchen der Stoffe a_3 und a_4 umsetzen, wie umgekehrt. Ferner sei die Reaktionsgleichung eine unvollständig verlaufende, d. h. sie verläuft nicht bis zum fast völligen Aufbrauch der Moleküle a_1 und a_2 oder a_3 und a_4 , sondern sie macht Halt, wenn ein chemisch messbarer Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Auf diese Gleichung können wir die bekannte van't Hoff'sche Energiegleichung anwenden. Um Irrtümern vorzubeugen, sei dieselbe hier kurz für diesen Fall abgeleitet. Sind die Stoffe gelöste Salze, so ist der Verlauf der Reaktion bis zum Gleichgewicht gleichbedeutend mit dem Sinken der osmotischen Drucke von a_1 und a_2 und dem Steigen der osmotischen Drucke von a_3 und a_4 . Die osmotischen Drucke der Stoffe in dem Augenblick, wo wir die Energie der Reaktion kennen lernen wollen, seien p_1, p_2, p_3 und p_4 , dieselben nach Erreichung des Gleichgewichts seien P_1, P_2, P_3 und P_4 . Wenn der osmotische Druck des Stoffes a_1 um dp sinkt, so wird die Arbeit

$$dA_1 = v \cdot dp$$

geleistet, d. h. die Arbeitsfähigkeit nimmt um $v \cdot dp$ ab. v ist das Volumen, in dem der Vorgang verläuft. Nun ist nach den Gasgesetzen, die wir nach dem Vorgang van't Hoff's auf die Lösung anwenden wollen,

$$R \cdot T = p \cdot v$$

$$v = \frac{RT}{p},$$

also
$$dA_1 = RT \frac{dp}{p}.$$

R ist die Gaskonstante, T die absolute Temperatur. Integrieren wir die rechte Seite von p_1 nach P_1 , so haben wir

$$A_1 = RT \ln \frac{P_1}{p_1}.$$

A_1 ist die Arbeit, die gewonnen wird, oder die Arbeitsfähigkeit, die verloren geht, wenn der Stoff a_1 vom osmotischen Druck p_1 auf den osmotischen Druck P_1 sinkt. Analog ist für den Stoff a_2

$$A_2 = RT \ln \frac{P_2}{p_2}.$$

Für die Stoffe a_3 und a_4 steigt der osmotische Druck bei dem Verlauf der Reaktion bis zum Gleichgewicht von p_3 auf P_3 , resp. von p_4 auf P_4 , d. h. es muss Arbeit aufgewendet werden; wir müssen also A_3 und A_4 in den Gleichungen

$$-A_3 = RT \ln \frac{P_3}{p_3}$$

$$-A_4 = RT \ln \frac{P_4}{p_4}$$

negativ setzen. Die Gesamtarbeitsfähigkeit, um die das System während des Verlaufs der Reaktion bis zum Gleichgewicht sinkt,

$$\Sigma A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$

$$\Sigma A = RT \left(\ln \frac{P_1}{p_1} + \ln \frac{P_2}{p_2} - \ln \frac{P_3}{p_3} - \ln \frac{P_4}{p_4} \right)$$

$-\Sigma A$ ist aber die Arbeit, die wir leisten müssen, um das System vom Gleichgewicht wieder auf den alten Zustand zu bringen, d. h. seine freie Energie im alten Zustande. Nennen wir diese A ohne Index, so ist

$$(2) \quad A = RT \left(\ln \frac{P_3 \cdot P_4}{P_1 \cdot P_2} + \ln \frac{p_1 \cdot p_2}{p_3 \cdot p_4} \right)$$

In der van't Hoff'schen Gleichung sind für die osmotischen Drucke die ihnen proportionalen Konzentrationen eingesetzt, so dass

$$(3) \quad A = RT \left(\ln \frac{C_3 \cdot C_4}{C_1 \cdot C_2} + \ln \frac{c_1 \cdot c_2}{c_3 \cdot c_4} \right)$$

Der erste Ausdruck in der Klammer ist gleich der Gleichgewichtskonstanten K .

Wenden wir nun diese Gleichung auf eine Reaktion an, in welcher ein Metall aus der

Lösung eines seiner Salze durch ein anderes ausgefällt wird, z. B.

oder, was genau dieselbe Bedeutung hat,

worin M_1^+ und M_2^+ die Ionen der Metalle in der Lösung bedeuten, so lautet sie:

$$A = RT \left(\ln \frac{[M_2]_0 [M_1^+]_0}{[M_1]_0 [M_2^+]_0} + \ln \frac{[M_1] [M_2^+]}{[M_2] [M_1^+]} \right)$$

In dieser Gleichung sind $[M_1]_0$, resp. $[M_1]$ die aktive Masse des Metalles M_1 beim Gleichgewicht, resp. an der Stelle, wo wir die Reaktion betrachten; sie sind gleich, denn die aktive Masse fester Körper ist konstant. Dasselbe gilt für das Metall M_2 ; $[M_2]$ ist gleich $[M_2]_0$. Wir bekommen also

$$(5) \quad A = RT \ln \frac{[M_1^+]_0 [M_2^+]}{[M_2^+]_0 [M_1^+]}$$

In Gleichung (5) bedeuten $[M_1^+]_0$ und $[M_2^+]_0$ die aktiven Massen der Ionen der Metalle M_1 und M_2 beim Gleichgewicht, $[M_1^+]$ und $[M_2^+]$ dieselben an der betrachteten Stelle. Für sie sind die Äquivalent-Konzentrationen c_0' , c_0'' , c' , c'' einzusetzen, also

$$(6) \quad A = RT \ln \frac{c_0' \cdot c''}{c_0'' \cdot c'}$$

Wir haben bei dieser Ableitung stillschweigend angenommen, dass die Metalle als feste Bodenkörper ebenfalls den Gasgesetzen gehorchen und wie gelöste Stoffe zu behandeln sind. Wir können dieses entbehren.

Gehen wir direkt von Gleichung (4) aus. Wir schreiben jedem Metall eine Tendenz zu, sich zu ionisieren, oder, wie es wohl auch genannt ist, eine Affinität zum positiven Elektron. Bei der Reaktion im Sinne der Gleichung (4) wird die Arbeitsfähigkeit, die dem Metalle 1 eigen ist, irgend eine Funktion der Affinität zum Elektron sein

$$A_1 = f(J_1).$$

Nehmen wir nun an, dass die Affinität bei jedem Metall eine Konstante ist, so wird der Teil der Reaktionsenergieänderung während des Fortganges der Reaktion, der von den Metallen abhängt, gleich Null sein. Die Energie ist also nur eine Funktion der Ionenkonzentrationen

und wird durch analoge Ableitung wie oben gefunden zu

$$RT \ln \frac{c_0' \cdot c''}{c_0'' \cdot c'},$$

worin c_0 wieder die Konzentrationen der Metallionen beim Gleichgewicht sind.

Bauen wir nun eine elektromotorisch wirksame Kette auf, die der Reaktionsgleichung (4) entspricht, so ist dieselbe

In der Kette geht der Strom von links nach rechts, d. h. M_1 wird aufgelöst, M_2 niedergeschlagen. Sind P_{m_1} und P_{m_2} die Lösungstensionen nach der Nernstschen Definition und c' und c'' die Ionenkonzentrationen der Metalle M_2 und M_1 in den Lösungen, so lautet die Nernstsche Formel:

$$(7) \quad A = RT \ln \frac{P_{m_1}}{P_{m_2}} \cdot \frac{c''}{c'}.$$

Vergleichen wir Gleichungen (6) und (7), so zeigt sich, dass

$$\frac{P_{m_1}}{P_{m_2}} = \frac{c_0'}{c_0''},$$

d. h. das Verhältnis der Lösungstensionen zweier Metalle ist gleich dem Verhältnis der Konzentrationen der Ionen derselben beim Gleichgewicht einer Reaktion, bei der das eine Metall durch das andere aus der Lösung eines seiner Salze ausgefällt wird.

Zur Prüfung dieser Beziehung liegen in der Litteratur bisher keine Beobachtungen des Gleichgewichtes zwischen zwei Metallen vor. Ich habe in einer Arbeit, die in nächster Zeit a. a. O. veröffentlicht werden soll, das Gleichgewicht zwischen Silber und Wasserstoff in Jodwasserstoffsäure bestimmt. Die Gleichung dieser Reaktion lautet:

Wenden wir hierfür Gleichung (6) an, so haben wir:

$$(8) \quad A = RT \ln \frac{\overset{+}{[Ag]}_0}{\overset{+}{[H]}_0} \cdot \frac{\overset{+}{[H]}}{\overset{+}{[Ag]}}.$$

AgJ ist ein schwer lösliches Salz, wir können es in Lösung als vollständig dissociert ansehen. Ist a die Löslichkeit in Wasser, so ist

$$\begin{aligned} \overset{+}{[Ag]} &= \overset{-}{[J]} = a, \\ \overset{+}{[Ag]} \overset{-}{[J]} &= a^2. \end{aligned}$$

Ist das Salz jedoch nicht in Wasser, sondern in Jodwasserstoffsäure gelöst, so wird die Löslichkeit heruntergedrückt, immer bleibt aber nach dem Massenwirkungsgesetz

$$[Ag^+][J^-] = \text{konst.} = a^2.$$

Wenn wir HJ -Konzentrationen betrachten, die chemisch messbar sind, so kann das Jod, welches durch die Dissociation des Jodsilbers entsteht, wegen der Schwerlöslichkeit desselben gegen dasjenige, welches durch die Dissociation des Jodwasserstoffs ionisiert wird, als additives Glied vernachlässigt werden, und wir bekommen, da $[J] = [H^+]$ ist,

$$\begin{aligned} [Ag^+][H^+] &= a^2, \\ [Ag^+] &= \frac{a^2}{[H^+]}, \end{aligned}$$

und natürlich auch

$$[Ag^+]_0 = \frac{a^2}{[H^+]_0}.$$

Setzen wir dies in Gleichung (8) ein, so ist

$$A = RT \ln \frac{a^2}{[H^+]_0^2} \cdot \frac{[H^+]^2}{a^2}.$$

Die Nernstsche Formel lautet für diesen Fall:

$$\begin{aligned} A &= RT \ln \frac{P_{Ag}}{P_H} \cdot \frac{[H^+]}{[Ag^+]} \\ &= RT \ln \frac{P_{Ag}}{P_H} \cdot \frac{[H^+]^2}{a^2}, \end{aligned}$$

also

$$RT \ln \frac{P_H}{P_{Ag}} = RT \ln \frac{[H^+]_0}{[Ag^+]_0} = RT \ln \frac{[H^+]_0^2}{a^2}.$$

Bisher haben wir die freie Energie in beliebigem Maasssystem ausgedrückt. Messen wir sie in dem elektrischen Maass, in Volt, so wird (Nernst, theoret. Chemie, II. Aufl., S. 661):

$$(9) \quad 0,0577 \log_{10} \frac{P_H}{P_{Ag}} = 0,0577 \log_{10} \frac{[H^+]_0^2}{a^2}.$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist aber nichts anderes, wie die elektromotorische Kraft einer Wasserstoff-Silber-Kette, in der die Ionenkonzentrationen von Silber und Wasserstoff

gleich sind. Sie ist bekanntlich (vergl. Nernst, ibid. 671, Tabelle) 0,78 Volt. Also

$$0,78 = 0,0577 \log_{10} \frac{[H^+]_0^2}{a^2},$$

$$13,52 = \log_{10} \frac{[H^+]_0^2}{a^2},$$

$$\frac{[H^+]_0^2}{a^2} = 3,31 \cdot 10^{13}.$$

Für die Löslichkeit des Jodsilbers sind die Angaben verschieden; in neuerer Zeit sind von Specketer und Goodwin die Werte 0,97 und $1,7 \cdot 10^{-8}$ angegeben, wovon der erstere der wahrscheinlichere ist. Nehmen wir als Mittelwert 10^{-8} , so wird

$$[H^+]_0^2 = 3,3 \cdot 10^{-3} = 0,0033,$$

$$[H^+]_0 = 0,057 \text{ für } 18^\circ.$$

In oben erwähnter Arbeit fand ich durch Schüttelversuche 0,042 für 13° . Bedenkt man den Temperaturunterschied, sowie besonders die Unsicherheit der Löslichkeitsangaben für Jodsilber (würde man z. B. statt $1,0 \cdot 10^{-8}$ die Zahl $0,73 \cdot 10^{-8}$ annehmen, d. h. dass dann

$$a^2 = 0,533 \cdot 10^{-16}$$

wäre, so würde

$$[H^+]_0 = 0,042$$

werden), so kann man mit der Uebereinstimmung zufrieden sein.

Es sind hieraus verschiedene Folgerungen zu ziehen, von denen in dieser vorläufigen Mitteilung nur eine erwähnt sei. Das Verhältnis der Lösungstensionen zweier Metalle ist konstant, ist unabhängig von dem Anion, welches an der elektromotorisch wirksamen Reaktion teilnimmt. Folglich müssen alle Reaktionen, in denen irgend zwei Metalle A und B um ein Anion konkurrieren, dann das Gleichgewicht erreichen, wenn dies Verhältnis der Ionenkonzentrationen der Metalle A und B auf einen durch die elektromotorische Kraft der beiden Metalle in an ihren Ionen normalen Lösungen bestimmten Wert gekommen ist, d. h. alle Reaktionen, in denen zwei Metalle um irgend ein Anion konkurrieren, kommen zu dem gleichen, den beiden Metallen eigentümlichen Gleichgewichtszustand.