

## X. *Weiteres zur electromotorischen Wirksamkeit der Ionen; von W. Nernst und R. Pauli.*

(Mitgetheilt von W. Nernst.)

Die Betrachtung der Diffusionserscheinungen, der electrolytischen Leitung und des electromotorischen Verhaltens von in Wasser gelösten Salzen führt übereinstimmend zu dem Ergebniss, dass auf ein in Lösung befindliches Ion im allgemeinen zweierlei Arten von Kräften treibend einwirken, deren eine vom Gefälle des osmotischen Partialdruckes des betreffenden Ions, deren andere vom Gefälle des electrostatischen Potentials herrührt. Ausser von der Intensität dieser Kräfte hängt die Geschwindigkeit, mit welcher das Ion im Lösungsmittel wandert, nur noch ab von dem Reibungswiderstande, den es bei seiner Wanderung zu überwinden hat. Da nun sowohl die Gesetze des osmotischen Druckes (Gasgesetze), wie diejenigen der electrostatischen Fernwirkung (Coulomb's Gesetz) wohl bekannt sind, so wird es ermöglicht, die Wanderung der Ionen unter dem Einflusse jener Kräfte aus ihren Reibungswiderständen mittelst Differentialgleichungen zu berechnen, welche durch Combination der hydrodynamischen Gleichungen mit denen der Electricitätsströmung zu erhalten sind.

Als diese Gleichungen aufgestellt wurden<sup>1)</sup>, geschah ihre Verwerthung nach zwei Richtungen hin; einerseits wurden in absolutem Maasse die Diffusionscoëfficienten der Salze aus den Gasgesetzen und den Kohlrausch'schen Beweglichkeiten, anderseits aus den gleichen Grössen die electromotorischen Kräfte gewisser galvanischer Ketten abgeleitet unter gleichzeitiger Betonung, dass u. a. durch die allgemeinen Differentialgleichungen das Problem, die in Flüssigkeitsketten, welche aus vollständig dissociirten Electrolyten combinirt sind, wirkenden electromotorischen Kräfte zu finden, im Princip gelöst, d. h. auf Schwierigkeiten rein mathematischer Art zurückgeführt sei.

Diese rechnerischen Schwierigkeiten sind nun freilich nicht

---

1) W. Nernst, *Zeitschr. physik. Chem.* **2**. p. 617. 1888; **4**. p. 129. 1889.  
*Ann. d. Phys. u. Chem.* N. F. XLV. 23

unbedeutend, insbesondere dann, wenn die in Lösung befindlichen Electrolyte nur unvollständig dissociirt sind, ein Fall, der sich bisher noch nicht hat behandeln lassen. Es sei übrigens bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass es von vornherein nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich ist, dass ein während der Diffusion sich dissociirender Electrolyt noch in anderer Weise electromotorisch wirkt, als wie es in den allgemeinen Formeln zum Ausdruck gelangt. Der Fall, dass nur ein völlig dissociirter Electrolyt sich in Lösung befindet, bietet keine Schwierigkeiten, und nachdem so die zwischen zwei verschieden concentrirten Lösungen desselben Electrolyten wirksame electromotorische Kraft ermittelt war, liessen sich Flüssigkeitsketten herstellen, deren Gesamtkraft sich aus der Summe der an den einzelnen Contactstellen wirkenden electromotorischen Kräfte berechnen liess und gelang sowohl zum ersten Male eine, nach den Gesammtergebnissen der Messungen zu urtheilen, unzweifelhafte Zerlegung der Gesamtkraft eines galvanischen Elementes in ihre Komponenten.

Die erwähnten Differentialgleichungen sind von M. Planck in einer Arbeit<sup>1)</sup> acceptirt worden, welche insofern auch etwas Neues für den behandelten Gegenstand beibringt, als der strenge, früher nur andeutungsweise und unvollständig erbrachte Beweis geführt wurde, dass durch jene Differentialgleichungen die in den Lösungen wirkenden Kräfte *eindeutig* bestimmt sind.

Einen weiteren Fortschritt erfuhr die Behandlung der Differentialgleichungen in einer bald darauf erschienenen Abhandlung von Planck<sup>2)</sup>, in welcher auf einem durch Einfachheit und Eleganz ausgezeichneten Wege die allgemeine Integration für den Fall gelang, dass beliebig viele binäre und vollkommen dissociirte Electrolyte in der Lösung sich befinden. Durch diese Ueberwindung der mathematischen Schwierigkeiten wird es nunmehr möglich, die electromotorische Kraft einer bei Anwendung von Lösungen binärer Electrolyte beliebig combinirten Flüssigkeitskette aus den Gasgesetzen und den Ionenbeweglichkeiten in absolutem Maasse zu berechnen.

Bei der experimentellen Prüfung der Theorie ist leider im hohem Maasse störend der Umstand, dass vor der Hand

---

1) Planck, Wied. Ann. **39**. 161 (1890).

2) Planck, Wied. Ann. **40**. 561 (1890).

der unvollkommenen electrolytischen Dissociation bei endlichen Verdünnungen nicht Rechnung getragen werden kann. Gleichwohl haben wir es unternommen, einen Beitrag zur experimentellen Erforschung der Flüssigkeitsketten mit Rücksicht auf die Forderungen der Theorie zu liefern und es seien im Folgenden unsere Resultate kurz mitgeteilt

Die untersuchten Ketten wurden erhalten durch Combination der vier Lösungen (die Zahlen bedeuten Gramm-Aequivalente per Liter):

0,1 K Cl, 0,01 K Cl, 0,1 H Cl, 0,01 H Cl.

Die Potentialdifferenzen berechnen sich aus den Kohlrausch'schen Ionenbeweglichkeiten<sup>1)</sup>

K	H	Cl
52	272	54

für die Combinationen

0,1 K Cl | 0,01 K Cl = -0,0011, und 0,1 H Cl | 0,01 H Cl = +0,0387  
aus der Formel<sup>2)</sup>

$$E = 0,860 T \frac{\mu - \nu}{\mu + \nu} \ln \frac{c_2}{c_1} \times 10^{-4}$$

oder, wenn wir  $T = 273 + 18$  setzen und anstatt der natürlichen Brigg'sche Logarithmen einführen

$$E = 0,0576 \frac{\mu - \nu}{\mu + \nu} \ln \frac{c_2}{c_1};$$

$\mu$  und  $\nu$  sind die Beweglichkeiten des Kations und Anions; die Concentrationen sind

$$c_1 = 0,1 \text{ und } c_2 = 0,01.$$

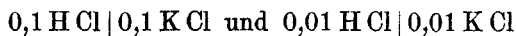
*Alle Potentialdifferenzen sind in Volt ausgedrückt und beziehen sich auf 18°; positives Vorzeichen zeigt an, dass ein von der betreffenden Combination getriebener Strom dieselbe von links nach rechts durchfließen würde, oder dass bei der Berührung die rechts stehende Lösung sich +, die links stehende sich - ladet, negatives Vorzeichen steht im entgegengesetzten Falle. Die Lö-*

1) Vgl. Nernst, l. c. 4. 133 (1889).

2) Planck, l. c. 574.

sungen sind als völlig dissociirt angesehen, was natürlich kleine Fehler mit sich bringt.

Für die Combinationen



berechnet sich übereinstimmend

$$E = 0,576 \log \frac{272 + 54}{54 + 52} = + 0,0282.$$

Zur Berechnung von  $0,01 \text{ K Cl} | 0,1 \text{ H Cl}$  dient die Formel<sup>1)</sup>

$$E = 0,0576 \log \chi,$$

worin  $\log \chi$  sich aus der transcendenten Gleichung bestimmt:

$$\frac{\chi c_2 u_2 - c_1 u_1}{c_2 v_2 - \chi v_1 c_1} = \frac{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \chi}{\log \frac{c_2}{c_1} + \log \chi} \cdot \frac{\chi c_2 - c_1}{c_2 - \chi c_1},$$

wenn wir darin

$$\begin{array}{lll} u_1 = 272 & u_2 = 52 & c_1 = 0,01 \\ v_1 = 54 & v_2 = 54 & c_2 = 0,1 \end{array}$$

einsetzen, findet man

$$\log \chi = - \frac{0,02 + 21,8 \chi}{- 1,06 + 32,6 \chi}$$

und durch Probiren

$\chi$	$- \frac{0,02 + 21,8 \chi}{- 1,06 + 32,6 \chi}$	$\log \chi$
0,1102	- 0,9566	- 0,9578
0,1105	- 0,9588	- 0,9566

woraus sich ergibt

$$\log \chi = - 0,957 \text{ und somit } 0,01 \text{ K Cl} | 0,1 \text{ H Cl} = - 0,0551.$$

In der gleichen Weise findet man für  $0,1 \text{ K Cl} | 0,01 \text{ H Cl}$

$$\begin{array}{lll} u_1 = 272 & u_2 = 52 & c_1 = 0,1 \\ v_1 = 52 & v_2 = 54 & c_2 = 0,01 \end{array}$$

$$\log \chi = \frac{2,18 \chi + 0,2}{3,26 \chi - 10,6}$$

und durch Probiren

$$\chi = - 0,647, \log \chi = - 0,189, 0,1 \text{ K Cl} | 0,01 \text{ H Cl} = - 0,0109.$$

1) Planck, l. c. 567.

Mit Hülfe der obigen Zahlen sind die electromotorischen Kräfte der nachfolgend verzeichneten vier Combinationen aus der Summe der an den einzelnen Berührungsstellen wirkenden Kräfte berechnet; gleichzeitig sind dieselben direct nach der früher<sup>1)</sup> beschriebenen Methode gemessen worden, die nur insofern eine Abänderung erfuhr, dass ein äusserst empfindliches Thomson-Galvanometer anstatt des Capillarelektrometers Verwendung fand.

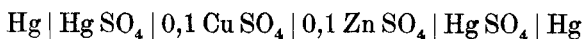
Combination	$\mathcal{E}$ ber.	beob.
0,1 KCl   0,1 HCl   0,01 HCl   0,01 KCl   0,1 KCl - 0,0282 + 0,0387 + 0,0282 + 0,0011	0,0398	0,0362
0,1 KCl   0,1 HCl   0,01 KCl   0,1 KCl - 0,0282 + 0,0551 + 0,0011	0,0280	0,0281
0,1 KCl   0,1 HCl   0,01 HCl   0,1 KCl - 0,282 + 0,0387 + 0,0109	0,0214	0,0200
0,1 KCl   0,01 HCl   0,01 HCl   0,1 KCl - 0,0109 + 0,0282 + 0,0011	0,0184	0,0167

Bei allen Combinationen bildeten die rechts stehenden Lösungen den positiven Pol; in Anbetracht des Umstandes, dass kleine Unsicherheiten der Ionenbeweglichkeiten auf „ $\mathcal{E}$  ber.“ von grossem Einflusse sind, müssen die vorstehenden Zahlen immerhin als eine Bestätigung der Theorie angesehen werden; von weiteren Messungen wurde vorläufig Abstand genommen, weil eine Neuberechnung der Ionenbeweglichkeiten vorgenommen werden soll.

Wie schon erwähnt, bietet die theoretische Betrachtung des electromotorischen Verhaltens von nicht vollständig in die Ionen zerfallenen Electrolyten vor der Hand gewisse Schwierigkeiten; doch lassen sich jetzt schon für gewisse einfache Fälle einige Schlussfolgerungen ziehen. Da nach der Theorie die electromotorische Wirksamkeit verdünnter Lösungen von nichts anderem abhängt, als von der Zahl der freien Ionen und ihren Beweglichkeiten, so können zwei Lösungen, die sich bezüglich dieser Punkte *gleich* verhalten, *keine* Potentialdifferenz gegeneinander aufweisen. Diese Bedingung ist z. B. bei äquivalenten Lösungen von Zinksulfat und Kupfersulfat erfüllt, weil diese sehr nahe gleiche Leitungsvermögen und bei der Gleichheit

1) Nernst, l. c. p. 141.

der Ionenbeweglichkeiten von Zn und Cu dementsprechend gleichen Dissociationszustand besitzen. Diese Folgerung lässt sich durch Messung der electromotorischen Kraft der Combination



verificiren, weil hier nach der Theorie der umkehrbaren Electroden<sup>1)</sup> die an der Grenzfläche der beiden letzteren vorhandenen electromotorischen Kräfte sich gegenseitig aufheben; thatsächlich betrug die Kraft obiger Kette nur

$$E = 0,00024 \text{ Volt}$$

und zwar bildete das rechts stehende Hg den positiven Pol. Es darf also keineswegs, wie wohl gelegentlich geschehen, der Sitz der Klemmspannung eines Daniэлеlementes an der Berührungsfläche der Zink- und Kupfersulfatlösungen gesucht oder auch nur ein grösserer Bruchtheil derselben dahin verlegt werden.

Hr. Paschen<sup>2)</sup> hat mittelst der Methode der Tropfenelectroden für die Potentialdifferenzen zwischen Salzlösungen von den theoretischen abweichende Resultate erhalten; allein wenn man bedenkt, dass 1. die theoretischen Werthe dieser Potentialdifferenzen aus den Gasgesetzen und Ionenbeweglichkeiten sich unter Zuhülfenahme der Energieprincipien und der Erfahrungsthatfachen der electrolytischen Leitung im absoluten Maasse berechnen liessen, 2. aus den gleichen Werthen das electromotorische Verhalten von Flüssigkeits-, Concentrations- und thermoelectrischen Ketten mit der Erfahrung in Uebereinstimmung abgeleitet wurde, 3. schliesslich die gleiche Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen die Diffusion der Electrolyte quantitativ berechnen liess, und wenn man

1) Nernst, l. c. p. 147.

2) Paschen, Wied. Ann. 41. p. 184. 1890; die abfälligen Bemerkungen Hrn. Paschen's über meine Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen sind so allgemein gehalten, dass ich nichts Sachliches zu erwidern weiss. Ein Eingehen auf derartige Einwände hätte ich daher für überflüssig gehalten, wenn nicht Hrn. Paschen's Bemerkungen weitere Verbreitung gefunden hätten (vgl. Winkelmann's Physik III. p. 128). N.

sich andererseits erinnert, dass die Messungen von Potentialdifferenzen mittelst Tropfelectroden seitens verschiedener Beobachter bisher ebenso verschiedene Resultate lieferten als die theoretischen Ansichten auseinandergehen (und in der That scheinen letztere der Klärung noch vielfach bedürftig) — so dürfte obige Diskrepanz wohl nur dem Gebrauche verhängnissvoll erscheinen, den Hr. Paschen von den Tropfelectroden machen zu dürfen geglaubt hat.

Göttingen, Physik. Inst., Dec. 1891.

---