3059-57714

Über elektrische Phasengrenzkräfte[1]).

Von

F. Haber und **Z. Klemensiewicz.**

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 4. 09.)

I. Theoretischer Teil.

(Von F. Haber).

§ 1. Einleitung.

Dank der Einsicht, die wir Nernst in den Mechanismus der galvanischen Kette verdanken, sind wir in der Lage, sowohl die elektromotorische Kraft zwischen zwei Lösungen im gleichen Lösungsmittel als die Veränderung der elektromotorischen Kraft zwischen einer Elektrode und einer Lösung als isotherme Konzentrationsfunktion der beteiligten Ionen anzugeben. Diese Verhältnisse sind in der mannigfaltigsten Weise erfolgreich geprüft worden. Hinsichtlich der elektrischen Kraft an der Grenze zweier elektrolytisch leitender Phasen, welche denselben Stoff oder dieselben Stoffe enthalten, sind wir hingegen unvollkommen unterrichtet. Zwar hat es Nernst[2]) nicht an dem Hinweis fehlen lassen, dass seine Theorie diesen Fall zu behandeln erlaubt, indem er an dem Sonderbeispiel eines Mischkristalls in seiner gesättigten Lösung gelehrt hat, dass die Potentialdifferenz an der Grenzstelle der beiden Phasen durch die Ausdrücke[3]):

$$E = RT\ln\frac{p_{(\text{Kation gelöst})}}{p_{(\text{Kation fest})}} + RT\ln K_{(\text{Kation})}$$

$$= RT\ln\frac{p_{(\text{Anion fest})}}{p_{(\text{Anion gelöst})}} - RT\ln K_{(\text{Anion})}$$

[1]) Vorgetragen in der Sitzung der Karlsruher chemischen Gesellschaft am 28. Jan. 1909.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 137 (1892).

[3]) Hier wie im folgenden steht E für die elektromotorische Kraft, R für die Gaskonstante im elektrischen Mass, T für die absolute Temperatur, ln für den natürlichen Logarithmus.

gegeben wird, in welchem die osmotischen Drucke p auf jedes beteiligte Kation und Anion bezogen werden dürfen, dessen spezifischer Teilungskoeffizient mit $K_{(\text{Kation})}$, bzw. $K_{(\text{Anion})}$ bezeichnet wird. Aber bei diesem Hinweis hat es sein Bewenden gehabt. In der Tat konnte es scheinen, als ob die Phasengrenzkräfte, wie wir sie kurz bezeichnen wollen, eben durch diese formelmässige Fixierung der Feststellung entzogen und zugleich ihrer Bedeutung entkleidet seien. Denn wenn man den Ausdruck verallgemeinert, indem man für einen Elektrolyten mit dem Anion S' und dem Kation $M^{\cdot}$, der in zwei Phasen I und II verteilt ist, setzt:

$$E = RT \ln \frac{p^{\text{I}}_{M^{\cdot}}}{p^{\text{II}}_{M^{\cdot}}} + K' = RT \ln \frac{p^{\text{II}}_{S'}}{p^{\text{I}}_{S'}} + K''$$

und diesen Ausdruck näher erwägt, so ist man geneigt anzunehmen, dass die Quotienten $p^{\text{I}}_{M^{\cdot}}/p^{\text{II}}_{M^{\cdot}}$ und $p^{\text{II}}_{S'}/p^{\text{I}}_{S'}$ allgemein von den osmotischen Drucken $p^{\text{I}}_{M^{\cdot}}$ und $p^{\text{I}}_{S'}$ unabhängig sind. In diesem Falle reduziert sich aber E auf eine isotherme Konstante, zu deren Bestimmung sich kein Zugang bietet. Tauchen wir nämlich Elektroden aus dem Metall M in das zweiphasige System [1])

$$\begin{array}{ccccccc} & a & \text{I} & b & \text{II} & c & \\ M & & MS & & MS & & M, \end{array}$$

so ist bei bestehendem Verteilungsgleichgewicht die Gesamtkraft Null, und die Kraft bei b, welche die eben erläuterte isotherme Konstante darstellt, ist der Differenz der Kräfte bei a und c gleich. Da wir aber diese Differenz nicht zu ermitteln wissen, so bleibt uns auch jene Konstante unzugänglich. Weiter werden bei Messungen in Systemen, welche nach dem Schema

$$\begin{array}{ccccc} \text{I} & & \text{II} & & \text{I} \\ MS & & MS & & MS \end{array}$$

zusammengesetzt sind, und die sich links und rechts von II durch die Konzentration von MS unterscheiden, die Phasengrenzkräfte sich hinwegheben [2]). Bei Messungen aber, bei welchen zwei Lösungen verschiedener Salze in demselben Lösungsmittel durch ein fremdes, nicht

---

[1]) Hier und im folgenden bedeutet $\overset{\text{I}}{MS}$ eine Lösung des binären Elektrolyten MS im Lösungsmittel I und $\overset{\text{II}}{MS}$ eine Lösung desselben Elektrolyten im Lösungsmittel II. Die Lösungsmittel sind so beschaffen, dass das System zweiphasig ausfällt. Vollständige Mischbarkeit von I und II ist also voraussetzungsgemäss ausgeschlossen.

[2]) Man vgl. darüber Ann. d. Physik [4] **26**, 953 Anm. und die spätere ausführlichere Erörterung dieses Punktes in der vorliegenden Abhandlung.

vollständig mischbares Lösungsmittel getrennt werden, wird zwar ein Unterschied der Phasenkräfte bestehen, aber nicht als isotherme Konzentrationsfunktion des einen und andern Salzes angebbar sein, so dass wir unsere theoretische Voraussage über die Phasengrenzkräfte auf die Angabe beschränken müssten, dass bei Veränderung der benutzten Salze auch im allgemeinen andere Phasengrenzkräfte und andere isotherme Differenzen derselben auftreten.

Über diesen Standpunkt werden wir nicht hinausgeführt, indem wir die Beziehungen näher diskutieren, welche die Verteilungskoeffizienten der Ionen M' und S' mit den Dissociationskonstanten eines Salzes MS in den aneinander grenzenden, im Verteilungsgleichgewicht stehenden Phasen und mit dem Verteilungskoeffizienten des undissociierten Bestandteiles verbinden, oder indem wir mit dem Begriffe der freien Energie jeder Ionenart eine neue Grösse einführen, die für die Einheitskonzentration der Ionen isotherm konstant ist.

Es ist leicht ersichtlich, dass diese Verhältnisse in ein anderes Licht rücken, wenn die Voraussetzung sich nicht als allgemein gültig erweist, dass die Quotienten $p^{\mathrm{I}}_{M'} : p^{\mathrm{II}}_{M'}$ und $p^{\mathrm{II}}_{S'} : p^{\mathrm{I}}_{S'}$ unabhängig von den osmotischen Drucken $p^{\mathrm{I}}_{M'}$ und $p^{\mathrm{I}}_{S'}$ sind. Einen Fall, in welchem diese Voraussetzung in der Tat nicht gilt, habe ich früher theoretisch behandelt und in Gemeinschaft mit Beutner[1]) gezeigt, dass sich Elemente bauen lassen, die einem berechenbaren Unterschied der Phasengrenzkräfte ihre E. K. verdanken. Im nächsten Paragraphen wird darauf zurückzukommen sein.

Eine andere Gruppe solcher Fälle bildet den Gegenstand dieser Mitteilung.

Diese Gruppe von Fällen ist besonders nahe mit Erscheinungen verknüpft, welche der Physiologie angehören, weil sie Kräfte mit umfasst, welche an halbdurchlässigen Membranen auftreten.

Hinsichtlich der Verhältnisse an halbdurchlässigen Membranen besteht eine bemerkenswerte Unsicherheit. Traube[2]) hat diese Membranen als Atomsiebe gedeutet, und Ostwald[3]) hat versucht, diesen Gedanken durch Verknüpfung mit der Arrheniusschen Theorie zu verbessern, indem er, den nicht ionisierten Anteil als belanglos nehmend, die Membranen als reine Ionensiebe auffasste. Diese Vorstellung ist von

---

[1]) F. Haber, Ann. d. Physik [4] **26**, 947 (1908). Ausführliche Versuchsangabe siehe bei R. Beutner, Dissertation, Karlsruhe 1908. „Neue galvanische Elemente".

[2]) Archiv f. Anatomie u. Physiologie 1867, 87.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 71 (1890).

Tammann[1]), Walden[2]) und Nernst[3]) sicherlich mit Recht bekämpft worden, ohne dass dieser Widerspruch die Physiologen gehindert hätte, von dem Begriffe der selektiven Ionenpermeabilität weitgehenden Gebrauch zu machen. Die Undeutlichkeit des Zustandes im Innern und an den Grenzen einer Schicht von endlicher Dicke, welcher selektive Ionenpermeabilität zugeschrieben wird, hat mich veranlasst, von der Benutzung dieses Begriffes abzusehen und nur das Verteilungsgleichgewicht der undissociierten Stoffe zwischen zwei Phasen, die Dissociationskonstanten der Stoffe und die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in beiden Phasen als klare Grundvorstellungen zu benutzen.

Das physiologische Interesse an dem behandelten Gegenstand ist mir vor allem in einer Abhandlung von Max Cremer[4]): „Über die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten", entgegengetreten. Cremer betont, dass Phasengrenzkräfte zwischen Elektrolyten in Verbindung mit den innerhalb der einzelnen Elektrolytphasen herrschenden Kräften, welche aus der Ungleichheit der Ionenbeweglichkeiten hervorgehen, prinzipiell geeignet sind, alle im Organismus auftretenden Ströme zu erklären. Ausgehend von einem Helmholtzschen Versuch, der Glas zwischen zwei wässerigen Lösungen als Elektrolyt verwendet hatte, und von den Nernst-Riesenfeldschen Beobachtungen[5]) an Phenollösungen, die zwischen wässerige Lösungen geschaltet waren, beschreibt er ferner eine Reihe auffälliger Beobachtungen über elektromotorische Kräfte, die Phenol, Glas und Nitrobenzol vornehmlich zwischen neutralen und sauren Flüssigkeiten entstehen lassen. Man wird finden, dass die in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten Überlegungen und Versuche diese Beobachtungen in einer Art aufklären, welche ihr physiologisches Interesse nicht vermindert.

In erster Linie erscheinen die hier behandelten Kräfte geeignet, zwei Tatsachen zu verbinden, welche bisher in der Physiologie des Muskels ohne Zusammenhang miteinander gelehrt werden. Die eine dieser Tatsachen wird in dem Satz ausgedrückt, dass eine tätige Muskelstelle stets negativ gegen eine ruhende ist. Die andere besteht in der sauren Reaktion des tätigen Muskels. Die hier vorgebrachten Überlegungen und die anschliessenden Versuche lehren,

[1]) Göttinger Nachrichten 1891, Nr. 6, 213.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 699 (1892).
[3]) Archiv f. d. ges. Physiologie **122**, 307 (1908).
[4]) Zeitschr. f. Biologie **47**, 562 (1906).
[5]) Ann. der Physik [4] **8**, 616 (1902).

dass an Phasengrenzen saure Reaktion negative Ladung der Phase hervorbringt, welche sich wie eine gewöhnliche wässerige Lösung verhält. Im Falle des Muskels ist diese Phase offenbar durch die Flüssigkeit gegeben, in welcher die Muskelfibrillen eingebettet sind (Sarkoplasma), und in welche wir beim elektrophysiologischen Versuch die unpolarisierbaren Elektroden bringen, welche zum Messinstrument leiten. Die Muskelfibrillen selbst sind als eine zweite Phase aufzufassen. Für die Ausbildung der Kräfte ist es nicht nötig, dass die Fibrillen semipermeabel sind. Es genügt, dass im Innern der Fibrillen die Reaktion annähernd neutral bleibt, wenn die umgebende Flüssigkeit merklich sauer wird. Dabei ist nicht gemeint, dass etwa wegen einer Langsamkeit des Aciditätsausgleichs zeitweilig ein Aciditätsunterschied bestehen soll, sondern dass wegen der Phasenverschiedenheit von Fibrille und umgebender Flüssigkeit (Sarkoplasma) ein verschieden saurer Zustand beider beim Verteilungsgleichgewichte bestehen soll. Für diese und für andere elektrophysiologische Betrachtungen auf Grund der im folgenden entwickelten Sätze ist die Tatsache von besonderer Bedeutung, dass nach unserer besten Kenntnis[1]) das Blut und die meisten Körpersäfte der physikochemischen Neutralität, (d. h. Konzentrationen der H'-Ionen = Konzentration der OH'-Ionen) ungemein nahe kommen. Änderungen der Acidität oder Alkalität, welche einer Änderung der H'-Ionenkonzentration um 2—3 Zehnerpotenzen entsprechen, werden in grossen neutralen Flüssigkeitsmassen durch chemischanalytisch eben wahrnehmbare Spuren von Säure und Alkali bewirkt, während sie in gleich grossen Massen merklich saurer und merklich alkalischer Lösungen grosse Zusätze von Säure und Alkali verlangen. Nun ruft aber eine Änderung der H'-Ionenkonzentration um 2—3 Zehnerpotenzen eine sehr erhebliche Änderung der Phasengrenzkräfte hervor, die von der Grössenordnung der Zehntelvolt ist. Wegen der neutralen Beschaffenheit der Körperflüssigkeit genügt also der chemische Umsatz kleiner Stoffmengen, um eine Säuremenge zu erzeugen, die zur Hervorbringung der hier behandelten elektromotorischen Kräfte ausreicht. So wird durch die Neutralität des Blutes und der verwandten Körperflüssigkeiten der Stoffwechsel im Organismus in den Stand gesetzt, mit besonderer Leichtigkeit elektrische Kräfte hervorzubringen. Die Anwesenheit von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen ändert nichts daran, dass bei gegebenem Quantum der Flüssigkeit (H'-Ionen = 10^{-7}-norm.) der zur Änderung der H'-Ionenkonzen-

[1]) Die Literatur bringt Jacques Loeb Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen, Leipzig 1906, S. 140, ausführlichere Darstellung siehe bei Hoeber, Physikalische Chemie der Zelle, Leipzig 1906, S. 146.

tration um 2—3 Zehnerpotenzen nötige Säure-, bzw. Alkalizusatz nahe am neutralen Punkte besonders klein ist. Die Empfindlichkeit der Phasengrenzkräfte im neutralen Punkte gegen Änderungen der Acidität führt uns schliesslich dazu, den wichtigsten Vorgang des Lebens der höhern Organismen, die Kohlensäureerzeugung, als Quelle von Änderungen der Phasengrenzkräfte anzusprechen. Der Unterschied in der Kohlensäurespannung des venösen und des arteriellen Blutes wird freilich relativ gering angegeben[1]). Aber die Kohlensäurekonzentration im venösen Blut ist ein durch Diffusion ausgeglichener Wert, welcher nicht ausschliesst, dass an den Erzeugungsstellen der Kohlensäure zeitweilig lokale erheblich höhere Beträge bestehen. Eine starke Veränderlichkeit der Kohlensäuretension an den Phasengrenzen der Gewebe erlaubt viele elektrophysiologischen Erscheinungen auf die hier behandelten Kräfte zurückzuführen.

Keine Änderung der elektrischen Phasengrenzkraft ist möglich ohne eine Änderung der Oberflächenspannung. Diese Überlegung ruft die Betrachtungen in Erinnerung, welche Bernstein[2]) im Anschluss an Quincke der Möglichkeit gewidmet hat, die Muskelkraft aus Änderungen der Oberflächenspannung an der Grenze der festen Aufbauelemente des Muskels gegen die umhüllende Flüssigkeit zu deuten. Wird durch eine kleine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration die elektromotorische Kraft an einer zuvor neutralen Grenze erheblich geändert, so wird nach dem bekannten für die Theorie des Kapillarelektrometers und der Tropfelektrode grundlegenden Zusammenhange auch die Oberflächenkraft empfindlich beeinflusst. Die Bernsteinschen Ausführungen kommen auf den Schluss hinaus, dass die nachweisliche Oberfläche der Muskelfibrillen nicht ganz ausreicht, um die Muskelkraft durch wahrscheinliche Werte der Änderung der Oberflächenspannung zu deuten. Bernstein nimmt darum feinere Struktur der phasenverschiedenen Aufbauelemente an, als sie der Muskel dem Mikroskop zu erkennen gibt. Wenn seine Deutung richtig ist, nach der die Muskelkraft eine Folge der Änderung der Oberflächenspannung ist, so bringen die hier vorgetragenen Überlegungen die Verbindung zwischen der Änderung der Oberflächenspannung und der chemischen Tätigkeit des Muskels, in dem sie in einer geringen Aciditätsänderung die zureichende Quelle für eine erhebliche Änderung der Phasengrenzkraft und damit für eine Änderung der Oberflächenspannung erkennen lassen. Die Anschauung vom Zusammenhang des chemischen Vorganges mit der mechanischen Leistung des Muskels ist

[1]) Hoeber, Physikalische Chemie der Zelle, Leipzig 1906, S. 154.

[2]) Pflügers Archiv für die gesamte Physiologie **85**, 271 (1901) und **122**, 129 (1908), sowie Naturwissenschaftl. Rundschau 1901, 413 und 1904, 197.

dann dahin zu fassen, dass Säureproduktion die elektrische Phasengrenzkraft ändert, dass diese elektrische Veränderung eine solche der Oberflächenspannung bedingt, und dass die Veränderung der Oberflächenspannung die mechanische Deformation des Muskels herbeiführt. Auf diese Weise entsteht ein in allen Teilen physikochemisch klarer Zusammenhang, und die Lücke, welche zwischen chemischen Ursachen und mechanischen Wirkungen bei physiologischen Erscheinungen besteht — eine Lücke, die wir durch die Angabe, dass die chemische Veränderung einen „Reiz" übt, nicht schliessen, sondern höchstens verdecken — wird wenigstens in einem Falle beseitigt. Freilich ist damit nicht etwa das Gesamtverhalten des Muskels gegen chemische Einwirkungen erklärt. Die Wirkungen der Neutralsalze und der fettlösenden Stoffe, über welche viele Beobachtungen und theoretische Darlegungen in der biochemischen Literatur zu finden sind, bleiben ausserhalb des hier betrachteten Zusammenhangs[1]).

Wieweit die eben für den Muskel erläuterte Auffassung auf den Nerv übertragbar ist, hängt davon ab, ob bei ihm dieselben für den Muskelstrom zuvor erläuterten Bedingungen gegeben sind. Anscheinend weiss man darüber weniger Bescheid als beim Muskel, doch sind erhebliche Gemeinsamkeiten im Verhalten nach der physiologischen Literatur vorhanden[2]).

Jede neue Vorstellung, welche chemische Veränderungen in der unmittelbaren Nachbarschaft von Phasengrenzen mit elektrischen Kräften und infolgedessen mit Veränderungen der Oberflächenspannung in Zusammenhang bringt, wird naturgemäss die Frage wecken, ob nicht die chemotaktischen Erscheinungen mit ihrer Hilfe zu deuten sind. Dass man die Bewegungen der niedrigst organisierten Lebewesen durch Änderungen ihrer Oberflächenspannung gegen das umgebende Medium im Prinzip erklären kann, haben Lehmann[3]) und Quincke[4]) ausgeführt. Rhumbler[5]) hat dann Fälle von Amöbenbewegung mit rückläufiger Randströmung geschildert, welche ganz augenscheinlich so aufzu-

[1]) Es sei angemerkt, dass Jacques Loeb (loc. cit. 130), der die Salzreize auf den Muskeln vornehmlich studiert hat, die Wichtigkeit von Säurespuren ebenfalls betont.

[2]) Vgl. den Froschversuch bei Jacques Loeb, loc. cit. S. 137. Es sei auch darauf hingewiesen, dass das Bredigsche Modell des Nervenreizes die besondere Empfindlichkeit gegen Säure und Alkali aufweist (Biochemische Zeitschr. **6**, 322 (1907), mit Wilke ebenda **11**, 67 (1908), Antropoff Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 513 (1908).

[3]) Molekularphysik **1**, 271 (1888).

[4]) Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1888, 791.

[5]) Zeitschr. f. wissensch. Zoologie **83**, 1 (1905).

fassen sind. Für den Fall fehlender Randrückströmung lässt sich, wie er gezeigt hat, die Oberflächenspannungstheorie der Bewegung ebenfalls verteidigen. Man kann sich die Chemotaxis danach so denken, dass ein chemischer Stoff, der von einer Seite her in eine Amöbensuspension eindringt, den Teilchenschwarm in Bewegung setzt, weil er die Oberflächenspannung jedes Teilchens an der Zutrittsseite, wo er konzentrierter ist, und an der Austrittsseite, wo er verdünnter ist, anders beeinflusst. Bei der Kleinheit der Teilchen muss freilich die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration ungemein gross sein. Bei manchen niedrig organisierten Lebewesen, z. B. bei den Paramaecien, treten nun unter der Wirkung von Säurespuren, welche von einer Seite her in die Suspension dieser Organismen hineindringen, Bewegungen ein. Die Erklärung derselben ist unter den Physiologen strittig. Vom physikalischen Standpunkte aus ist eine mögliche Erklärung in dem hier entwickelten Kraftzusammenhang gegeben, da gerade in der Nähe des neutralen Punktes kleine Unterschiede der Acidität erhebliche Unterschiede der Phasengrenzkraft und damit der Oberflächenspannung herbeizuführen befähigt sind. In diesem Zusammenhange sei daran erinnert, dass bereits v. Lerch[1]) damals überraschende Einflüsse einer Aciditätsänderung auf die Oberflächenspannung an der Phasengrenze zweier Flüssigkeiten in der Nähe des neutralen Punktes bemerkt und vermutungsweise mit einer Änderung der elektrischen Kräfte in Zusammenhang brachte, ohne diesen Zusammenhang indessen näher zu kennzeichnen. In der Mannigfaltigkeit der chemotaktischen Erscheinungen bilden freilich diejenigen, welche durch Wasserstoffionen bewirkt werden nur eine kleine Gruppe. Dagegen würde, wie es scheint, ein grösseres Gebiet sich in einfacher Weise mit Hilfe der Phasengrenzkräfte und ihrer Änderungen verstehen lassen, wenn sich zeigen liesse, dass Oxydations- und Reduktionsmittel die Wirkungen von Säure und Alkali an Phasengrenzen zu vertreten vermögen. Es lassen sich einige theoretische Überlegungen angeben, welche diese Vertretbarkeit denkbar machen. Da aber passende Beispiele noch fehlen, so mag es mit einer ganz kurzen Andeutung der theoretischen Überlegung genug sein. Wenn der elektrische Strom von einer elektrolytisch leitenden Phase in eine zweite übertritt, so kann das Faradaysche Gesetz durch den Durchtritt von Ionen durch die Phasengrenze befriedigt werden. Bei näherer Überlegung findet man aber, dass dies nicht der einzige Weg ist, um das Faradaysche Gesetz zu erfüllen. Die Phasengrenze kann vielmehr auch eine Eigenschaft haben, welche wir als doppelseitige Elek-

[1]) Ann. d. Physik (4) **9**, 434.

trodenfunktion bezeichnen wollen. Wir verstehen darunter, dass sie sich so verhält, als ob sie aus einer Scheibe eines unangreifbaren Metalls bestände, welche die Phasen trennte. An einer solchen wird auf der einen Seite Oxydation und auf der andern Reduktion in dem durch das Faradaysche Gesetz definierten Umfange eintreten. Die doppelseitige Elektrodenfunktion der Phasengrenze konkurriert mit der Überwanderung der Ionen aus einer Phase in die andere. Welcher von beiden Vorgängen eintritt, hängt davon ab, mit welchem der kleinere Arbeitsaufwand verknüpft ist. Zur Versinnlichung dient die Vorstellung, dass die früher beschriebene Scheibe siebartig gelocht ist, so dass der Strom durch diese Löcher oder durch das Material dieser Scheibe verkehren kann. Besteht an der Phasengrenze hinsichtlich des elementaren Sauerstoffs und des Wasserstoffs Verteilungsgleichgewicht, und besteht in beiden Phasen zwischen diesen Gasen und zwischen dem Wasser, von dem wir annehmen, dass es ein Bestandteil beider Phasen ist, dauernd thermodynamisches Gleichgewicht, so ist es gleichgültig und nicht unterscheidbar, ob der Durchgang des Stromes durch die Phasengrenze durch Betätigung der doppelseitigen Elektrodenfunktion oder durch Überwanderung geschieht. Man kann sich aber mit Hilfe von oxydablen und reduzierbaren Stoffen den Fall so zurechtlegen, dass beim Durchgang des Stromes auf der einen Seite der Phasengrenze Reduktion, auf der andern Oxydation zu erwarten ist, und mittels einer nichtwässerigen Schicht zwischen zwei wässerigen Lösungen, die sich durch ihr Oxydationspotential unterscheiden, lässt sich dann in Beachtung des Umstandes, dass die Einstellungsgeschwindigkeit der Oxydations- und Reduktionspotentiale in beiden Phasen für dasselbe System sehr ungleich sein kann, dasselbe elektromotorische Verhalten erreicht denken, wie durch eine Platinplatte, welche die beiden wässerigen Lösungen trennt. Die experimentelle Verwirklichung dieses Falles dürfte auch für andere physiologische Erscheinungen von Bedeutung sein. Bei den im folgenden entwickelten theoretischen Überlegungen und experimentellen Beobachtungen bleibt dieser weiterer Untersuchung vorbehaltene Punkt ausser Betracht.

§ 2. Säure-Alkalikräfte an Phasengrenzen.

In einer frühern Ahhandlung wurde die Theorie der Kräfte gegeben, welche an der Grenze zweier elektrolytisch leitender Phasen sitzen, welche beide dasselbe Metallsalz enthalten, falls in der einen Phase die Konzentrationen der Kationen und Anionen einzeln, in der andern aber nur deren Produkt konstant ist. Die Grenze eines festen elektrolytisch leitenden schwerlöslichen Salzes gegen eine elektrolytisch

leitende gesättigte Lösung dieses Salzes erfüllt diese Bedingung. Sei MS das Salz, M' das Kation, S' das Anion, so sind in der festen Phase die Konzentrationen $C_{M'}$ und $C_{S'}$ einzeln, in der Lösung hingegen ist das Produkt (Löslichkeitsprodukt) $C_{M'} \cdot C_{S'}$ konstant. Es wurde die Kette betrachtet

$$\overset{a}{M} - MS(f) - \overset{c}{MS}(gg) - \overset{b}{M}$$

(f = fest, gg = gesättigt gelöst). Die Gesamtkraft der Kette ist thermodynamisch Null, die Einzelkräfte a und b erfüllen die Bedingungen

$$\begin{aligned} E_a &= \text{konst}_a \\ E_b &= -RT \ln C_{M'} + \text{konst}_b \\ \hline E_c = E_b - E_a &= -RT \ln C_{M'} + \text{konst}_c. \end{aligned}$$

Der Ausdruck für E_c ist der Form nach identisch mit jenem, welcher nach Nernst für eine Metallelektrode aus dem Metall M in Kontakt mit einer Lösung des Salzes MS gilt. Dem Werte nach ist er durch den abweichenden Betrag der Konstante konst_c davon unterschieden. Mit Benutzung der Nernstschen Lösungstensionsvorstellung erläutert besagt er, dass sich die Phasengrenze verhält, als bestände sie aus dem Metall M mit geändertem Lösungsdruck. Dieser neue Wert des Lösungsdrucks wäre gleich dem des Quotienten aus dem Lösungsdrucke des Metalls P_b in der Phase $MS(gg)$ geteilt durch den Lösungsdruck P_a desselben in der Phase $MS(f)$, das Ganze multipliziert mit der unveränderlichen Ionenkonzentration $C_{M' (f)}$.

Ein weiteres Interesse gewinnen diese Überlegungen, wenn sie vom Gelösten auf das Lösungsmittel übertragen werden. Wegen der vornehmlichen Wichtigkeit des Wassers als Lösungsmittel wollen wir die Betrachtung an Wasserphasen durchführen. Wir denken also Wasser in zwei Phasen, von denen die erste eine gewöhnliche wässerige Lösung, die zweite eine elektrolytisch leitende Wasserphase anderer Art sein möge, die mit der ersten auf alle Fälle hinsichtlich der Temperatur und des Wasserdampfdrucks identisch sein soll. Eine solche zweite Phase könnte z. B. aus Eis bestehen, sie kann aber auch eine flüssige oder feste Lösung von Wasser in einem Fremdstoff, z. B. in Glas, Benzol usw.[1]) darstellen. Wir legen die Bedingung zugrunde, dass in

[1]) Die mögliche Ausdehnung auf hier zunächst nicht behandelte Fälle sei durch Hinweis auf die Abhandlungen von Knoblauch, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 225 (1902) von Perrin, Journ. Chim. phys. **2**, 601 (1904) und **3**, 50 (1905) und von Freundlich und Mäkelt, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 161 (1909) wenigstens angedeutet.

der zweiten Phase die Konzentration der OH'-Ionen und der H'-Ionen einzeln konstant sein soll. In der ersten Phase ist bekanntlich nur das Produkt $C_{H'} . C_{OH'}$ konstant. Für dieses Produkt wollen wir die Werte setzen, die Heydweiller[1]) neuerdings für verschiedene Temperaturen angegeben hat

$t =$	0°	10°	18°	25°	50°	100°
$10^{14} k_w =$	0·116	0·281	0·59	1·04	5·66	58·2

Wir betrachten die Kette

$$\begin{array}{ccccc} & b & & c & a \\ H_2 & - & H_2O & - & H_2O & - & H_2 \end{array}$$

$$\overbrace{OH' . H' = 1{\cdot}04 . 10^{-14}}^{\text{I}} \quad \overbrace{H' = \text{konst.}}^{\text{II}}$$
$$OH' = \text{konst.}$$

Der Wasserstoffdruck an beiden Elektroden sei identisch und invariabel. Die Gesamtkraft ist notwendig Null, da die Wasserstoffdrucke und die Dampfdrucke überall dieselben sind. Die Einzelkräfte sind:

$$\begin{aligned} E_b &= -RT \ln C_{H'} + \text{konst.}_b \\ E_a &= \text{konst.}_a \\ \hline E_b - E_a = E_c &= -RT \ln C_{H'} + \text{konst.}_c \end{aligned} \qquad (1)$$

Die Grenze verhält sich, als ob sie aus Wasserstoff von abweichendem Lösungsdruck bestände. Halten wir daran fest, dass der Wasserstoffdruck über beiden Elektroden identisch ist, erlauben wir demselben aber, verschiedene Werte anzunehmen, so bleibt E_c ungeändert. Benutzen wir die Nernstsche Lösungstensionsvorstellung, so ist[2]):

$$\text{konst.}_c = RT \ln \frac{P_{H(b)}}{P_{H(a)}} C_{H'(\text{II})} .$$

Hier ist $P_{H(b)}$ die Lösungstension im Medium I und $P_{H(a)}$ im Medium II. Dieselbe Betrachtung lässt sich mittels Sauerstoffelektroden ausführen und führt auf:

$$E_c = +RT \ln C_{OH'} + \text{konst.}_{c'} . \qquad (2)$$

Diese Formel ergibt sich auch aus (1), indem wir mittels:

$$C_{OH'} . C_{H'} = k_w^{\text{I}}$$

den Wert $C_{H'}$ durch $k_w^{\text{I}} / C_{OH'}$ substituieren. Damit folgt auch, dass die Konstanten konst._c und $\text{konst.}_{c'}$ sich um $RT \ln k_w^{\text{I}}$ unterscheiden.

Die Phasengrenze verhält sich also auch, als ob sie aus Sauerstoff von eigenartigem Lösungsdruck bestände. Dieser Doppelcharakter ist nicht überraschend, da er jeder Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode wegen des thermodynamischen Gleichgewichts:

[1]) Ann. der Physik [4] **28**, 512 (1909).

[2]) Man vgl. Abel, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 612 (1906).

$$C_{H_2}^2 \cdot C_{O_2} \rightleftarrows K C_{H_2O}^2$$

eigen ist.

Wir denken uns nun die Phase II auf beiden Seiten begrenzt von der Phase I nach folgendem Schema:

I	c	II	c'	I
H_2O	|	H_2O	|	H_2O
(alkalisch)		$H' = \text{konst.}$ $OH' = \text{konst.}$		(sauer)

An den Grenzen bestehen die Kräfte:

$$E_c = -RT \ln C_{H'}{}_{(I_a)} + \text{konst.}_c$$

$$E_{c'} = -RT \ln C_{H'}{}_{(I_S)} + \text{konst.}_c$$

Das Vorzeichen bezieht sich in beiden Fällen auf die Phase I. Das Zeichen $C_{H'}{}_{(I_S)}$ stellt die H'-Ionenkonzentration in der Säure, das Zeichen $C_{H'}{}_{(I_a)}$ im Alkali dar. Die Differenz beider Kräfte:

$$E_c - E_{c'} = RT \ln \frac{C_{H'}{}_{(I_S)}}{C_{H'}{}_{(I_a)}} \tag{3}$$

belehrt uns, um wieviel I_a positiv gegen I_S ist.

Diese Differenz (3) ist identisch mit der Kraft der sogenannten Säurealkalikette

H_2	wässerige Säure	wässeriges Alkali	H_2

wenn in der letztern das Kontaktpotential zwischen beiden Flüssigkeiten ausser acht gelassen wird. Diese Kraft lässt sich aus dem Wert:

$$C_{OH'} \cdot C_{H'} = k_w^I$$

berechnen, wie zuerst Ostwald[1]) gezeigt hat, und beträgt für gleiche Ionennormalität von Säure und Alkali, z. B. bei 25°

Ionennormalität von Säure und von Alkali	E. K. Volt
1	0·825
10^{-1}	0·707
10^{-2}	0·589
10^{-3}	0·471
10^{-4}	0·353
10^{-5}	0·235
10^{-6}	0·117

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 521 (1893).

Diese Kraftdifferenz besteht in unserem Falle zwischen der Säure und dem Alkali. Bei der gewöhnlichen Säurealkalikette ist das nicht der Fall. Bei ihr ist die Potentialdifferenz von Säure und Alkali vielmehr sehr klein. Sie entsteht lediglich aus der Ungleichheit der Ionenbeweglichkeit in den beiden wässerigen Lösungen und ist aus den Ansätzen von Nernst[1]) und nach den Entwicklungen von Henderson[2]) berechenbar. Nernst hat sie für $^1/_1$-norm. Salzsäure und $^1/_1$-norm. Natronlauge, die zwischen sich $^1/_2$-norm. Chlornatriumlösung an der Kontaktstelle entstehen lassen, zu 0·0654 Volt bei 18°, Löwenherz[3]) für verdünnte äquivalente Lösungen von Salzsäure und Natronlauge bei Zwischenschiebung von Chlorlithiumlösung zu 0·0468 Volt bei 25° abgeleitet. Diese Kraft ist so gerichtet, dass das Alkali um ihren Wert positiv gegen die Säure ist. Dieselbe Richtung der Kraft besteht auch in unserem Falle. Auch in unserem Falle ist das Alkali positiv, die Säure negativ. Aber dieser Unterschied ist viel grösser, selbst wenn die Acidität und Alkalität nur ein Millionstel Normalität entspricht. Als Folge davon ergibt sich ein sehr verschiedenes Verhalten, wenn wir Wasserstoffelektroden von identischem Wasserstoffdruck in die Säure und in das Alkali senken. In unserem Falle entsteht dann die Kombination

b	I	c	II	c'	I	b'	
H_2 —	H_2O	|	H_2O	|	H_2O	—	H_2
	(alkalisch)	|	$H' =$ konst.	|	(sauer)		
		|	$OH' =$ konst.	|			

Denken wir uns eine Wasserstoffelektrode, welche denselben Wasserstoffdruck wie die beiden Endelektroden hat, in II gesenkt, so hat diese nach den frühern Darlegungen gegen jede von beiden Endelektroden thermodynamisch die Kraft Null. Folglich haben die beiden Endelektroden die Kraft Null auch gegeneinander. Dieses Resultat kommt zustande, indem die an den Endwasserstoffelektroden lokalisierten Kräfte E_b und $E_{b'}$ eine Kraftdifferenz

$$E_b - E_{b'} = RT \ln \frac{P_H}{C_{H\cdot(I_a)}} - RT \ln \frac{P_H}{C_{H\cdot(I_S)}} = RT \ln \frac{C_{H\cdot(I_S)}}{C_{H\cdot(I_a)}} \qquad (4)$$

ergeben, welche der Kraftdifferenz $E_c - E_{c'}$ entgegengesetzt gleich ist.

Nehmen wir diese Wasserphase II hinweg, so sitzt an der dadurch entstehenden Berührungsstelle der wässerigen Lösungen die verhältnis-

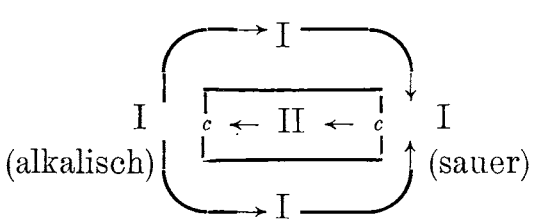
[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 155 (1894).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 124 (1907).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 283 (1896).

mässig sehr kleine von der Acidität und Alkalität praktisch wenig abhängige Nernstsche Kontaktkraft, und wir messen die Kraftdifferenz $E_b - E_{b'}$ vermindert um diesen kleinen Wert. Das umgekehrte Verhältnis ergibt sich, wenn wir Elektroden anwenden, die keine nennenswerten neuen Kräfte in unser System hineintragen. Eine solche Anordnung ist z. B.

I		I	c	II	c'	I		I
0·1-norm.	b	H_2O		H_2O		H_2O	b'	0·1-norm.
KCl	—	(alkalisch)		$H^{\cdot} =$ konst.		(sauer)	—	KCl
$HgCl$				$OH' =$ konst.				$HgCl$
Hg								Hg

Zu der Kraftdifferenz $E_c - E_{c'}$ (Gleichung (3) treten hier zwei kleine, nach Nernst-Planck berechenbare Kontaktpotentiale E_b und $E_{b'}$, von denen sowohl das eine wie das andere die Kraftdifferenz $E_c - E_{c'}$ schwächt. Beide zusammen machen rund 0·06 Volt aus, so dass wir die zuvor in der Tabelle angegebenen Werte, um diese kleine Differenz vermindert, an den Quecksilberelektroden finden. Dabei ist das Quecksilber auf der Alkaliseite, wie sich aus dem früher Gesagten ergibt, positiv. Nehmen wir in dieser Kombination die Phase II hinweg, so finden wir zwischen den Endelektroden eine Kraft, die nahezu Null ist, weil das Kontaktpotential an der Grenze von Säure und Alkali den gegengerichteten Kontaktpotentialen bei b und b' fast genau (für 0·2-norm. $NaOH$ und 0·2-norm. HCl streng genau) gleich ist.

Denken wir die Phase II allseitig begrenzt von der Phase I und an der einen Seite



sauer, an der andern alkalisch, so fliesst in der Anordnung ein positiver Strom im Sinne der Pfeile so lange, bis die Differenz Säure—*Alkali* geschwunden ist. Im Innern der Phase II besorgen die Ionen des Wassers die elektrolytische Leitung.

Die Phase II ist durchlässig für Wasser und seine Ionen. Säureanionen und Basiskationen können in ihr voraussetzungsgemäss keine Konzentrationen haben, welche verglichen mit den Ionenkonzentrationen $C_{H^{\cdot}(II)}$ und $C_{OH'(II)}$ messbar gross sind. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn Säure und Alkali ins Innere der Phase II überhaupt nicht ein-

dringen und folglich auch nicht hindurchdringen können. Wasserphasen, welche für Säure und Alkali streng undurchdringlich und mithin streng für Wasser halbdurchlässig sind, erfüllen die Bedingung. Die behandelten Kräfte treten also an den Grenzen streng semipermeabler Phasen auf. Indessen wird der Bedingung prinzipiell auch genügt, wenn Säure und Alkali in der Phase II zwar löslich, aber in ihr nicht dissociiert sind. In diesem Falle vermögen Säuren, wie Alkalien die Phase II zu durchdringen. Die strenge Halbdurchlässigkeit stellt also eine hinreichende, aber keine notwendige Bedingung dar.

In der Behandlung des Falles ist $C_{H^{\cdot}(II)}$ und $C_{OH'(II)}$ derselben Konstante gleichgesetzt. Dies ist nicht notwendig, da die Phase II ihrem Wesen nach ein saurer oder alkalischer Stoff sein kann. Doch wollen wir die einfachere Vorstellung, dass die Phase II ihrem Wesen nach ein neutraler Isolator ist, der nur durch das gelöste Wasser Leitvermögen gewinnt, auch im weitern benutzen.

§ 3. Erste Erweiterung der Ableitung.

Wir lassen die Annahme fallen, dass die Ionen $H^{\cdot}$ und OH' einzeln in der Phase II ihre Konzentration bewahren, und verlangen nur, dass ihr Produkt:

$$C^{II}_{H^{\cdot}} . C^{II}_{OH'} = k^{II}_{w}$$

eine isotherme Konstante sein soll. Wir führen aber vorerst als Beschränkung ein, dass alle Ionen der Phase II hinsichtlich der Beweglichkeit übereinstimmen, so dass Konzentrationsunterschiede zwischen verschiedenen Schichten der Phase II keine Kontaktpotentiale entstehen lassen. Wir betrachten unter diesen Voraussetzungen das System:

I	c	II	c'	I
alkalisch	|	alkalisch sauer	|	sauer

und unterscheiden die sauren und alkalischen Gebiete I_S, II_S, II_a, I_a beider Phasen. An den Phasengrenzen soll Verteilungsgleichgewicht bestehen. Innerhalb II besteht ein Diffusionsstrom, welcher Säure und Alkali von den Grenzen her nach der Mitte und eventuell Salz von der Mitte nach den Grenzen führt, falls es nicht beim Entstehen unlöslich ausfällt. Zwei Wasserstoffelektroden (oder Sauerstoffelektroden) von identischem Gasdruck, die bei I_S und II_S oder bei I_a und II_a eingetaucht werden, ergeben nach früher vorgebrachten Überlegungen stets die Kraft Null. Werden die beiden Wasserstoffelektroden bei II_S und II_a eingetaucht, so zeigen sie nach bekannten Prinzipien von Nernst unter den angegebenen Voraussetzungen die Kraft:

$$E_{II} = RT \ln \frac{C_{H\cdot(II_S)}}{C_{H\cdot(II_a)}}. \quad (5)$$

Dieselbe Kraft muss notwendig auftreten, wenn wir die eine Elektrode von II_S nach I_S, die andere von II_A nach I_A versetzen, da zwei gleiche Gaselektroden in II_S und I_S und anderseits in II_A und I_A, wie erörtert, gegeneinander keine Kraftdifferenz aufweisen. Anderseits besteht, nachdem die Elektroden in I_S und I_A gebracht sind, an der einen und andern die Kraft:

$$E_S = RT \ln \frac{P_I}{C_{H\cdot(I_S)}} \text{ und: } E_A = RT \ln \frac{P_I}{C_{H\cdot(I_a)}}$$

und diese Kräfte geben die Differenz:

$$E_I = RT \ln \frac{C_{H\cdot(I_S)}}{C_{H\cdot(I_a)}}.$$

Befinden sich die Elektroden in I_S und I_a, so setzt sich die zwischen ihnen bestehende Gesamtkraft aus 4 Einzelwerten zusammen, von denen je einer an der Berührungsfläche der Elektroden mit dem Elektrolyten und die beiden letzten an den Phasengrenzen c und c', ihren Sitz haben. Die beiden ersten Einzelwerte haben die eben angegebene Differenz E_I. Die Differenz der beiden letzten sei $E_{c'c}$. Alle vier ergeben den Wert der Kette $E_I - E_{c'c}$, von dem wir gezeigt haben, dass er die Beziehung erfüllen muss:

$$E_{II} = E_I - E_{c'c}. \quad (6)$$

Daraus folgt mit Hilfe von (5):

$$E_{c'c}^{1}) = - RT \ln \frac{C_{H\cdot(II_S)}}{C_{H\cdot(II_a)}} + RT \ln \frac{C_{H\cdot(I_S)}}{C_{H\cdot(I_a)}}. \quad (7)$$

Führen wir unsere frühere engere Bedingung ein:

$$C_{H\cdot(II_S)} = C_{H\cdot(II_a)},$$

so geht (7) in unsere frühere Formel (3) über, welche danach als spezieller Fall in (7) eingeschlossen ist.

Um die Eigenschaften von (7) näher kennen zu lernen, wird sich empfehlen, dass wir zunächst den einfachern Fall des folgenden Systems betrachten:

---

[1]) oder:

$$E_{c'c} = - RT \ln \frac{C_{H\ (II_S)}}{C_{H\cdot(I_S)}} + RT \ln \frac{C_{H\cdot(II_a)}}{C_{H\cdot(I_a)}}.$$

I	c	II	c'	I
stärker sauer (Zeichen I_{SS})	stärker sauer (Zeichen II_{SS})	schwächer sauer (Zeichen II_S)		schwächer sauer (Zeichen I_S)

Die Voraussetzungen seien die frühern. Wir erhalten wiederum Formel (7), nur dass an Stelle von I_S und II_S überall I_{SS} und II_{SS} an Stelle von I_a und II_a überall I_S und II_S steht.

Wir entwickeln nun die Gleichungen der elektrolytischen Dissociation für beide Medien, indem wir zur Vereinfachung einwertige Säureanionen annehmen.

$$C_{An'(I)} \cdot C_{H\cdot(I)} = K_{D(I)} \cdot C_{\text{und}(I)} \tag{8}$$

$$C_{An'(II)} \cdot C_{H\cdot(II)} = K_{D(II)} \cdot C_{\text{und}(II)}, \tag{9}$$

ferner benutzen wir den Verteilungssatz in der Form:

$$C_{\text{und}(I)} = \psi C_{\text{und}(II)}. \tag{10}$$

Die Bedingung der Elektroneutralität im Phaseninnern liefert:

$$C_{An'(I)} + C_{OH'(I)} = C_{H\cdot(I)} \tag{11}$$

$$C_{An'(II)} + C_{OH'(II)} = C_{H\cdot(II)}. \tag{12}$$

Ist der Elektrolyt in beiden Phasen und an beiden Grenzen so beschaffen, dass wir in diesen Ausdrücken für die Elektroneutralität $C_{OH'(I)}$ und $C_{OH'(II)}$ vernachlässigen dürfen, so ergibt sich, dass die Differenz der an den Phasengrenzen lokalisierten Kräfte, also der Wert $E_{c'c}$ Null ist. Denn es wird in diesem Fall aus (8) und (11), bzw. (9) und (12):

$$C_{H\cdot(I)} = \sqrt{K_{D(I)} \cdot C_{\text{und}(I)}}$$

$$C_{H\cdot(II)} = \sqrt{K_{D(II)} \cdot C_{\text{und}(II)}}.$$

Also:
$$\frac{C_{H\cdot(I)}}{C_{H\cdot(II)}} = \sqrt{\psi \frac{K_{D(I)}}{K_{D(II)}}} = \text{konst.}$$

und mithin:
$$\frac{C_{H\cdot(I_{SS})}}{C_{H\cdot(II_{SS})}} = \frac{C_{H\cdot(I_S)}}{C_{H\cdot(II_S)}}.$$

Wenn aber dies gilt, liefert (7) für $E_{c'c}$ den Wert Null. Sobald aber die Konzentration der OH'-Ionen nicht an beiden Grenzen und in beiden Phasen gegen diejenige der Säureanionen verschwindet, ergibt sich ein anderes Resultat. Wir erhalten nämlich, indem wir auf diese Vernachlässigung verzichten:

$$C_{H\cdot(I)} = \sqrt{K_{D(I)} \cdot C_{\text{und}(I)} + k_{w(I)}}$$

$$C_{H\cdot(II)} = \sqrt{K_{D(II)} \cdot C_{\text{und}(II)} + k_{w(II)}}$$

und:
$$\frac{C_{H\cdot(\mathrm{I})}}{C_{H\cdot(\mathrm{II})}} = \sqrt{\frac{(K_{D(\mathrm{I})} \cdot C_{\mathrm{und}(\mathrm{I})} + k_{w(\mathrm{I})})\psi}{K_{D(\mathrm{II})} \cdot C_{\mathrm{und}(\mathrm{I})} + \psi k_{w(\mathrm{II})}}}. \qquad (13)$$

Daraus ersieht man alsbald, dass das Verhältnis der Wasserstoffionenkonzentration in beiden Phasen nicht mehr konstant, sondern Funktion des Gehaltes an (undissociierter) Säure in der ersten Phase wird, und somit an der stärker sauren Grenze und an der schwächer sauren verschieden ist. Ist ψ ungemein gross, oder $K_{D(\mathrm{II})}$ ungemein klein, so dass $K_{D(\mathrm{II})} \cdot C_{\mathrm{und}(\mathrm{I})}$ gegen $\psi k_{w(\mathrm{II})}$ verschwindet, so geht der letzte Ausdruck in die leicht verifizierbare Formel über:

$$C_{H\cdot(\mathrm{II})} = \sqrt{k_{w(\mathrm{II})}}.$$

Dies ist aber unsere frühere engere Voraussetzung. Der Wert $\psi = \infty$ kennzeichnet die hinreichende Bedingung strenger Semipermeabilität. Denn solange Säureanionen in II vorhanden sind, muss auch, da $H^{\cdot}$-Ionen darin nach Voraussetzung nie fehlen, undissociierte Säure in irgend welchem Betrage vorhanden sein, und anderseits muss auch eine Verschiedenheit der Ionenkonzentration $C_{OH^{\cdot}(\mathrm{II})}$ und $C_{H\cdot(\mathrm{II})}$ wegen der Anwesenheit der Säureionen bestehen. Umgekehrt muss mit dem Verschwinden aller undissociierten Säure aus II auch das Verschwinden der Säureanionen aus II und damit der semipermeable Zustand, d. h. die reine Wasserdurchlässigkeit eintreten. Diese Aussage ist nicht schlechthin umkehrbar, da das Verschwinden aller Säureanionen aus II auch eintreten kann, ohne dass die undissociierte Säure verschwindet, wenn $K_{D(\mathrm{II})}$ Null ist.

Wählen wir nun die beiden Grenzen derart verschieden, dass an der einen reines Wasser mit der Konzentration $C_{\mathrm{und}(\mathrm{I})} = 0$ besteht, so erhalten wir:

$$E_{c'c_{(S)}} = -RT \ln \frac{C_{H\cdot(^{\mathrm{II}}{}_{SS})}}{C_{H\cdot(^{\mathrm{I}}{}_{SS})}} + RT \ln \sqrt{\frac{k_{w(\mathrm{II})}}{k_{w(\mathrm{I})}}}. \qquad (14)$$

Dieser Ausdruck bleibt gültig, wenn wir das reine Wasser mit der neutralen Lösung eines Salzes vertauschen, welches weder in der Phase I, noch in der Phase II die Wasserstoffionenkonzentration verändert.

Wir gewinnen schliesslich den frühern Fall, den Formel (7) darstellt, zurück, indem wir die eben für saure und neutrale Beschaffenheit der begrenzenden Lösung abgeleitete Formel auf demselben Wege für alkalische und neutrale Beschaffenheit herleiten. Wir erhalten:

$$E_{c'c_{(a)}} = -RT \ln \frac{C_{OH^{\cdot}(^{\mathrm{I}}{}_{aa})}}{C_{OH^{\cdot}(^{\mathrm{II}}{}_{aa})}} + RT \ln \sqrt{\frac{k_{w(\mathrm{I})}}{k_{w(\mathrm{II})}}}. \qquad (15)$$

Betrachten wir nun die Anordnung:

I c | II c_1 | I $\bar{c}_1$ | II $\bar{c}$ | I

sauer | sauer neutral | neutral | neutral alkalisch | alkalisch

so ist klar, dass die Potentialdifferenzen bei c_1 und $\bar{c}_1$ entgegengesetzt gleich und folglich $E_{c'c_{(S)}} - E_{c'c_{(a)}}$ dem Werte $E_{c\bar{c}}$ gleich ist, welchen wir erhalten, wenn wir die Mittelphase I hinwegnehmen, so dass nur die Grenzen $c\bar{c}$ übrig bleiben. Dieser Wert ist aber gemäss (14) und (15):

$$E_{c\bar{c}} = E_{c'c_{(S)}} - E_{c'c_{(a)}}$$

$$= RT \ln \frac{C_{H\cdot(^{\mathrm{I}}SS)}}{C_{H\cdot(^{\mathrm{II}}SS)}} - RT \ln \frac{C_{OH'(^{\mathrm{II}}aa)}}{C_{OH'(^{\mathrm{I}}aa)}} + RT \ln \frac{k_{w(\mathrm{II})}}{k_{w(\mathrm{I})}} \quad (16)$$

oder:

$$E_{c\bar{c}} = -RT \ln \frac{C_{H\cdot(^{\mathrm{I}}aa)}}{C_{H\cdot(^{\mathrm{II}}aa)}} + RT \ln \frac{C_{H\cdot(^{\mathrm{I}}SS)}}{C_{H\cdot(^{\mathrm{II}}SS)}}.$$

Dies ist aber unsere frühere Formel (7).

Aus diesen Überlegungen ist es nun leicht, sich ein Bild von dem Gange der E. K. an einer Phasengrenze zu machen, an welcher der neutrale Zustand in den sauren oder in den alkalischen übergeht. Genügt das zweite Medium den Bedingungen des § 2, so entspricht die folgende wohlbekannte Figur 1 den Verhältnissen. Längs der Abszissenachse sind die Konzentrationen der Säure und des Alkalis, längs der Ordinatenachse die E. K. aufgetragen. Die Kurve setzt sich aus zwei logarithmischen Linien zusammen, die beim Neutralpunkt ineinander übergehen. Die schraffierte Linie zeigt, wie der Verlauf sich gestaltet, wenn das zweite Medium nur den weitern Bedingungen des § 3 genügt. Da weder die Löslichkeit des undissociierten Alkalis in der zweiten Phase mit jener der undissociierten Säure, noch auch die Dissociationskonstanten beider übereinstimmen müssen, so wird die Kurve im allgemeinen nicht mehr symmetrisch ausfallen. Es bleibt ihr aber die Eigenheit, dass die Änderung der E. K. in der Nähe des Neutralpunktes bei weitem am stärksten ist. Zur nähern Einsicht ersetzen wir in (14) den Wert $C_{H\cdot(^{\mathrm{II}}SS)}$ durch den Ausdruck:

$$C_{H\cdot(^{\mathrm{II}}SS)} = \sqrt{(C^2_{H\cdot(^{\mathrm{I}}SS)} - k_{w\,\mathrm{I}}) \frac{K_{D\,\mathrm{II}}}{\psi K_{D\,\mathrm{I}}} + k_{w(\mathrm{II})}}.$$

Indem wir ferner substituieren:

$$\left(\psi \frac{K_{D(\mathrm{I})}}{K_{D(\mathrm{II})}} \cdot \frac{k_{w(\mathrm{II})}}{k_{w(\mathrm{I})}} - 1\right) k_{w_{\mathrm{I}}} = m,$$

erhalten wir:

$$E_{c'c} = -\tfrac{1}{2} RT \ln \frac{C^2_{H\cdot(I_S)} + m}{C^2_{H\cdot(I_S)}} + \tfrac{1}{2} RT \ln \left(1 + \frac{m}{k_{w(I)}}\right). \quad (17)$$

Der Ausdruck wird Null am neutralen Punkt, da $C^2_{H(I_S)}$ an diesem Punkte gleich $k_{w(I)}$ wird. Solange $C^2_{H\cdot(I_S)}$ klein gegen m ist, bleibt

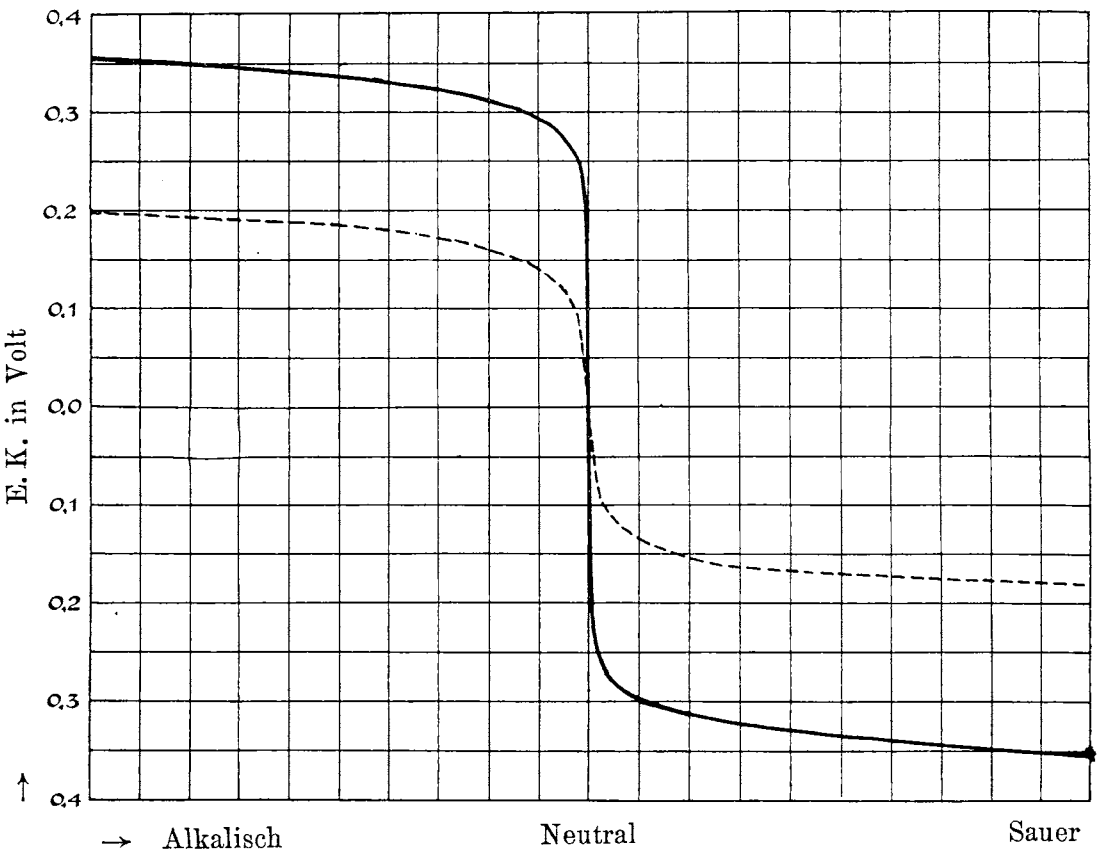


Fig. 1.

der Wert $C^2_{H\cdot(I_S)} + m$ praktisch konstant, so dass die Funktion mit dem Werte:

$$E_{c'c} = RT \ln C_{H\cdot(I_S)} + \text{konst.}$$

praktisch identisch bleibt, der sich für reines Wasser als Grenzflüssigkeit aus (3) ergibt. Den Gang bei wachsendem Werte von $C_{H\cdot(I_S)}$ überblickt man, indem man (17) differentiiert. Man erhält:

$$\frac{dE_{c'c}}{dC_{H\cdot}} = \frac{RT}{C_{H\cdot(I)}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{C^2_{H\cdot(I)}}{m}} \quad (17a)$$

und sieht, dass der Zuwachs hinter dem Zuwachs im Grenzfalle ($m = \infty$), welcher ist:

$$\frac{dE_{c'c}}{dC_{H\cdot}} = \frac{RT}{C_{H\cdot(I)}}, \quad (17b)$$

um so weiter zurückbleibt, je mehr sich der Quotient:

$$\frac{1}{1+\frac{C^2_{H\cdot(\mathrm{I})}}{m}}$$

von der Einheit entfernt. Numerisch ist hinsichtlich der Konstante m zu überlegen, dass sie den kleinen Wert $k_{w(\mathrm{I})}$, also $1{\cdot}04\,.\,10^{-14}$ als Faktor einschliesst.

Es muss also:

$$\psi\,\frac{K_{D(\mathrm{I})}\,.\,k_{w(\mathrm{II})}}{K_{D(\mathrm{II})}\,.\,k_{w(\mathrm{I})}}$$

von eins in der Grössenanordnung stark abweichen, damit m einen nennenswerten Betrag erreicht. Der Quotient $k_{w\,\mathrm{II}}/k_{w\,\mathrm{I}}$ dürfte auf die Grössenordnung nur geringen Einfluss ausüben. Bestimmend für dieselbe wird also $\psi\,\frac{K_{D(\mathrm{I})}}{K_{D(\mathrm{II})}}$ sein. Erinnern wir uns, dass:

$$\psi\,\frac{K_{D(\mathrm{I})}}{K_{D(\mathrm{II})}}=\frac{C_{An'(\mathrm{I})}\,.\,C_{H\cdot(\mathrm{I})}}{C_{An'(\mathrm{II})}\,.\,C_{H\cdot(\mathrm{II})}},$$

so erhalten wir die Bedingung für das Auftreten grosser Kräfte in der Phasengrenze in der einfachen Form, dass die zweite Phase nur wenig dissociierte Säure enthalten darf, wenn auch die damit im Verteilungsgleichgewicht befindliche Phase I viel davon enthält[1]).

Dieselben Überlegungen gelten hinsichtlich des Alkalis und bestimmen damit die zweite Hälfte der zuvor in der Figur 1 angegebenen Kurve.

§ 4. Zweite Erweiterung der Ableitung.

Von den Bedingungen, die bei der Ableitung gemacht worden sind, lassen wir noch diejenige fallen, die wir hinsichtlich der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in der Phase II gemacht haben. Wir setzten alle Beweglichkeiten in dieser Phase gleich, so dass wir keine Kontaktpotentiale innerhalb derselben zu berücksichtigen hatten.

Das Auftreten von Kontaktpotentialen in nicht wässerigen Lösungen ist von Riesenfeld (loc. cit.) im Anschluss an Nernst behandelt und zur Ermittlung der Überführungszahl in nicht wässerigen Medien benutzt worden. Um diese Ergebnisse mit den unsern in Zusammenhang zu bringen, denken wir uns wieder das System

[1]) Wegen dieses Zusammenhanges ist m hier und im folgenden stets als eine dem Wesen nach positive Grösse behandelt. Ist doch unter allen Lösungen diejenige in gewöhnlichem Wasser durch die grossen Beträge der auftretenden Dissociation gekennzeichnet.

I	II	I
stark sauer	stark sauer schwach sauer	schwach sauer

und bringen Wasserstoffelektroden von identischem Gasdruck in II_{SS} und II_S. Wir messen dann offenbar die Kraft einer gemeinen Konzentrationskette mit Überführung, welche nach Nernst den Wert hat:

$$E = -2(1-n_{II})RT\ln\frac{C_{H\cdot(II_{SS})}}{C_{H\cdot(II_S)}}. \tag{18}$$

Hier ist n_{II} die Überführungszahl des Wasserstoffs im zweiten Medium. Von dieser Kraft sitzt der Anteil:

$$E_\alpha = RT\ln\frac{C_{H\cdot(II_{SS})}}{C_{H\cdot(II_S)}} \tag{19}$$

an den Elektroden, und der Anteil:

$$E_\beta = -(1-2n_{II})RT\ln\frac{C_{H\cdot(II_{SS})}}{C_{H\,(II_S)}} \tag{19a}$$

ist zwischen den stärkstsauern und den schwächstsauern Schichten der Phase II tätig.

Wenn nun die Bedingung der Elektroneutralität in beiden Phasen ohne Rücksicht auf die OH'-Ionen des Wassers durch die Konzentrationsgleichheit von Säureanionen und Wasserstoffkationen als erfüllt angenommen wird, so folgt, wie früher gezeigt, dass sich die Phasengrenzkräfte herausheben und:

$$\frac{C_{H\cdot(II_{SS})}}{C_{H\cdot(II_S)}} = \frac{C_{H\cdot(I_{SS})}}{C_{H\cdot(I_S)}},$$

wir erhalten also:

$$E = -2(1-n_{II})RT\ln\frac{C_{H\cdot(I_{SS})}}{C_{H\cdot(I_S)}},$$

bzw.:

$$E_\beta = -(1-2n_{II})RT\ln\frac{C_{H\cdot(I_{SS})}}{C_{H\cdot(I_S)}}.$$

Da wir nun E, wie früher dargetan, durch Wasserstoffelektroden in I_{SS} und I_S finden, so ergibt sich n_{II} aus dieser Messung und den leicht ermittelbaren Werten $C_{H\cdot(I_{SS})}$ und $C_{H\cdot(I_S)}$. Diese Annahme über die Elektroneutralität kennzeichnet den Riesenfeldschen Standpunkt und ist in der Tat in den von ihm geprüften Fällen durchaus berechtigt, da er nur neutrale Salze starker Säuren und Basen studierte. Doch mag erlaubt sein zu sagen, dass die mögliche Änderung durch

die Wasserionen nicht erwähnt und, wie es scheint, weder von ihm, noch von andern Forschern in Erwägung gezogen wurde. Die Riesenfeldsche Methode der Bestimmung der Überführungszahl ist im Prinzip auch für unsern Fall anwendbar. Am einfachsten wird es sein, wenn wir uns in dem System

I	c	II	c'	I
stark sauer	stark sauer	schwach sauer	schwach sauer	

Dezinormalelektroden in I_{SS} und I_S getaucht denken. Es entstehen an den Eintauchstellen, wo sich 0·1-norm. *KCl* mit der stärkern, bzw. schwächern Säure von I_{SS} und I_S berührt, Kontaktpotentiale, die nach Nernst-Planck berechenbar und somit bekannt sind. Wir sehen von ihnen ab, denken sie also aus dem Messresultat durch Rechnung eliminiert und erkennen in dem verbleibenden Wert den Ausdruck der Kräfte, welche innerhalb der Phase II und an den Grenzen c und c' sitzen. Für die Grenzkräfte haben wir unsern Ausdruck (17), der für diesen Fall die Form annimmt:

$$E_{c'c} = -\tfrac{1}{2} RT \ln \frac{C^2_{H\cdot(I_{SS})} + m}{C^2_{H\cdot(I_S)} + m} + RT \ln \frac{C_{H\cdot(I_{SS})}}{C_{H\cdot(I_S)}}. \qquad (17c)$$

Für die Kraft innerhalb der Phase II aber tritt unmittelbar (19a) ein. Wir erhalten eine für wenig von $\tfrac{1}{2}$ verschiedene Werte von n_{II} benutzbare Näherung, indem wir für $C_{H\cdot(II_{SS})}$ die Grösse $C_{H\cdot(I_{SS})}$ und für $C_{H\cdot(II_S)}$ die Grösse $C_{H\cdot(I_S)}$ in (19a) einsetzen. Der gemessene Wert wird dann (mit der zuvor angegebenen Korrektion):

$$E = -\tfrac{1}{2} RT \ln \frac{C^2_{H\cdot(I_{SS})} + m}{C^2_{H\cdot(I_S)} + m} + 2 n_2 RT \ln \frac{C_{H\cdot(I_{SS})}}{C_{H\cdot(I_S)}}. \qquad (20)$$

Wie man sieht, geht derselbe für $m = 0$ in den Riesenfeldschen über. Dieselbe Eigenschaft hat der für alle Werte $(0 < n_2 < 1)$ gültige Ausdruck, den wir erhalten, wenn wir $C_{H\cdot(II_{SS})}$ und $C_{H\cdot(II_S)}$ in (19a) in derselben Weise eliminieren, wie es bei der Ableitung von (17) aus (14) geschehen ist. Dann kommt:

$$E_\beta = -(0{\cdot}5 - n_I) RT \ln \frac{C^2_{H\cdot(I_{SS})} + m}{C^2_{H\cdot(I_S)} + m}, \qquad (19b)$$

und wir erhalten aus (17) und (19b):

$$E = -(1 - n_{II}) RT \ln \frac{C^2_{H\cdot(I_{SS})} + m}{C^2_{H\cdot(I_S)} + m} + RT \ln \frac{C_{H\cdot(I_{SS})}}{C_{H\cdot(I_S)}}. \qquad (20a)$$

Das Vorzeichen der Kraft bezieht sich hier wie früher auf die schwächer saure Seite.

Aus dem Ausdruck (20a) erkennt man ferner, dass die beiden Unbekannten m und n_{II} prinzipiell leicht einzeln bestimmbar sind, indem man statt des einen Konzentrationspaares $C_{H\cdot(I_{SS})}$ und $C_{H\cdot(I_S)}$ mehrere (mindestens zwei) bei den Messungen benutzt. Praktisch wird es unter Umständen schwer sein, die nötige Messgenauigkeit zu erzielen. Anderseits wird man öfters in der Lage sein, die Konzentrationen so zu wählen, dass schon in der schwächsten Säure $C_{H\cdot(I)}$ gegen m genügend gross ist, um n_{II} aus (20a) mit Vernachlässigung von m ohne erheblichen Fehler aus einem einzigen benutzten Konzentrationspaar $C_{H\cdot(I_{SS})} \mid C_{H\cdot(I_S)}$ abzuleiten.

Durch Variation der obern Grenze von (20a) erhält man die Differentialgleichung:

$$\frac{dE}{dC_{H\cdot(I)}} = \frac{RT}{C_{H\cdot(I)}}\left[\frac{-2(1-n_{II})}{1+\frac{m}{C^2_{H\cdot(I)}}}+1\right]. \qquad (20b)$$

Dieser Ausdruck (20b) hat beachtenswerte Eigenschaften. Zunächst geht er für $m = \infty$ in den Ausdruck (17b) über entsprechend dem Umstande, dass in diesem Grenzfall nur die Ionen des Wassers in der Phase II bleiben. Denselben Wert nimmt er aber bei beliebigen Werten von m für den Fall an, dass $n_{II} = 1$ ist, d. h. dass nur die Kationen beweglich sind. Dies ist für die Deutung der im experimentellen Teil behandelten Glasversuche nicht ohne Wichtigkeit. Für $n_{II} = {}^1/_2$ erhalten wir aus (20b) naturgemäss (17a) zurück. Für $0 < n_{II} < 0{\cdot}5$ ist zu beachten, dass das erste Glied des Klammerausdrucks von (20b) mit wachsendem $C_{H\cdot(I)}$ grösser wird. War dies erste Glied nun von Haus aus negativ und kleiner als eins, so ändert der ganze Differentialquotient sein Vorzeichen für:

$$C_{H\cdot(I)} = \sqrt{\frac{m}{1-2n_{II}}}.$$

Ist n_{II} grösser als 0·1 und kleiner als 0·5, so wird die Wasserstoffionenkonzentration, bei welcher die Richtungsänderung der Kurve liegt, in das bequem beobachtbare Bereich fallen, wenn m die Grössenordnung 10^{-8} bis 10^{-2} besitzt.

Dieselben Überlegungen gelten hinsichtlich der Lauge.

Hinsichtlich der Bestimmung der Überführungszahl neutraler Salze ist den Riesenfeldschen Darlegungen nichts zuzufügen. Auf die

Wichtigkeit und mögliche Anwendbarkeit der andern Nernst-Riesenfeldschen Methode sei nur hingewiesen.

Aus diesen Betrachtungen folgt, dass prinzipiell die zur Berechnung des Kontaktpotentials in der Phase II erforderlichen Werte der Überführungszahlen durch Messung zugänglich sind. Die unmittelbar messbare zweigliedrige Summe aus der Differenz der Phasengrenzkräfte und dem Kontaktpotential in der Phase II ist also in ihre beiden Einzelglieder auflösbar, und zwar sowohl, wenn die Phase II einerseits neutral, anderseits sauer oder alkalisch begrenzt ist, als bei alkalischer Begrenzung einerseits, bei saurer anderseits.

Für das Verständnis der im experimentellen Teil dieser Arbeit mitgeteilten Beobachtungen sind die vorstehend abgehandelten Einflüsse der Überführungszahl vorerst entbehrlich. Bei der Betrachtung der elektrophysiologischen Erscheinungen sind sie sicherlich nicht aus dem Auge zu verlieren.

Experimenteller Teil.

A. Versuche mit Glas.

Von dem Glase ist bekannt, dass es die Eigenschaft hat, durch eine Art Quellungsvorgang Wasser an seiner Oberfläche aufzunehmen. Ausserdem erfolgt durch Wasser und Säuren eine sehr langsame und geringfügige Auflösung von Alkalisilikat, während durch Alkalien ein etwas stärkerer Angriff wegen Einwirkung des Alkalis auf die Kieselsäure des Glases eintritt. Dieser chemische Angriff ist bekanntlich so gering, dass er die Verwendung des Glases für chemische Gebrauchszwecke nur in Ausnahmefällen beeinträchtigt. Der Quellungsvorgang ist besonders von Otto Schott[1]) und Fritz Förster[2]) behandelt worden, auf deren Mitteilungen verwiesen sei. Wir haben uns danach vorgestellt, dass die Oberflächenschichten gut benetzten Glases eine Wasserphase darstellen könnten, in welcher die Konzentration der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen keine merkliche oder wenigstens keine erhebliche Veränderung erfährt, wenn man die benetzende äussere Flüssigkeit einmal sauer und einmal alkalisch wählt. Traf diese Vorstellung zu, so mussten an der Grenze des Glases gegen die benetzende Flüssigkeit die im theoretischen Teil dieser Arbeit behandelten Kräfte auftreten. Aus den früher erwähnten mehr qualitativen Beobachtungen Cremers schöpften wir die Vermutung, dass ein solcher Sachverhalt

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **9**, 86 (1889).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2494 (1892) und ebenda **26**, 2915 (1893), ferner Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 381 (1894). Vgl. Hovestadt, Jenaer Glas, Jena 1900.

in der Tat sich herausstellen würde. Das nähere Studium des Gegenstandes hat diese Vermutung bestätigt. In der Tat sind die an der Grenze des gewöhnlichen leicht schmelzbaren Thüringer Glases, welches man für Reagensgläser und Biegeröhren allgemein in Verwendung findet, auftretenden Kräfte in so gutem Einklange mit der Theorie und für denjenigen, der mit dem Gebrauche des Quadrantelektrometers oder des Binantenelektrometers vertraut ist, so leicht zu messen, dass man darauf ein acidimetrisches Titrationsverfahren gründen kann. Es sei daran erinnert, dass die Titration mit dem Elektrometer unter Benutzung von Wasserstoffelektroden von Böttger[1]) sorgfältig studiert wurde. Die nachfolgenden Ausführungen lehren, dass man dieselben Erfolge statt mit einer Wasserstoffelektrode aus platiniertem Platin mit einem Stück gewöhnlichen Thüringer Glases erreichen kann. Der Umstand, dass die chemische Einwirkung des Wasserstoffes oder die katalytische Wirksamkeit des feinverteilten Platins auf die Versuchsflüssigkeit bei der Benutzung des Glases nicht in Frage kommt, dürfte dem im folgenden beschriebenen Gegenstand für manche Fälle eine praktische Wichtigkeit neben dem theoretischen Interesse sichern.

Das benutzte gewöhnliche leicht schmelzbare Thüringer Glas kam in Form von Röhren zur Verwendung, welche bei 7—8 mm lichter Weite ca. 8 cm lang waren und an einem Ende zu einer dünnwandigen Kugel von 0·06—0·1 mm Wandstärke und etwa 2·5 cm Durchmesser ausgeblasen wurden. Das obere glatte Ende wurde mit einer isolierenden Hartgummifassung umgeben, an welcher das Kugelröhrchen bei den spätern Versuchen gehalten wurde. Unmittelbar nach dem Ausblasen der Kugel wurde dieselbe im allgemeinen von der Innen- und von der Aussenseite her etwa eine Stunde lang in einem Wasserdampfstrome behandelt und dann bei gewöhnlicher Temperatur in reinem Wasser sich selbst bis zur Benutzung überlassen. Auch zwischen einem und dem nächsten Versuche wurde die Kugel in reinem Wasser aufbewahrt. Bei solcher Vorbereitung benetzen sich die Glaswände sicher vollkommen, während beim Stehen an der Luft die Benetzbarkeit leidet, und dann manchmal zu Anfang unregelmässige Kräfte beobachtet werden. Auch frisch geblasenes, nicht ausgedämpftes Glas pflegt gewöhnlich solche Unregelmässigkeiten zu zeigen. Schliesslich sei bemerkt, dass häufig benutzte Glaskugeln etwas kleinere Kräfte ergeben, wenn man ihnen nicht erlaubt, sich durch Verweilen in reinem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage lang zu erholen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 252 (1897).

Die Kugelrohre wurden mit einer willkürlichen Salz- oder Säurelösung (meist verdünnte Salzsäure oder verdünnte Chlorkaliumlösung) innen beschickt. In die Flüssigkeit tauchte ein Platindraht, der zum Elektrometer führte. Die innere Füllung und der Draht dienten lediglich dazu, die an der allein massgeblichen Aussenseite der Kugel bei dem Versuche auftretenden Änderungen der Phasengrenzkraft zum Elektrometer weiter zu leiten.

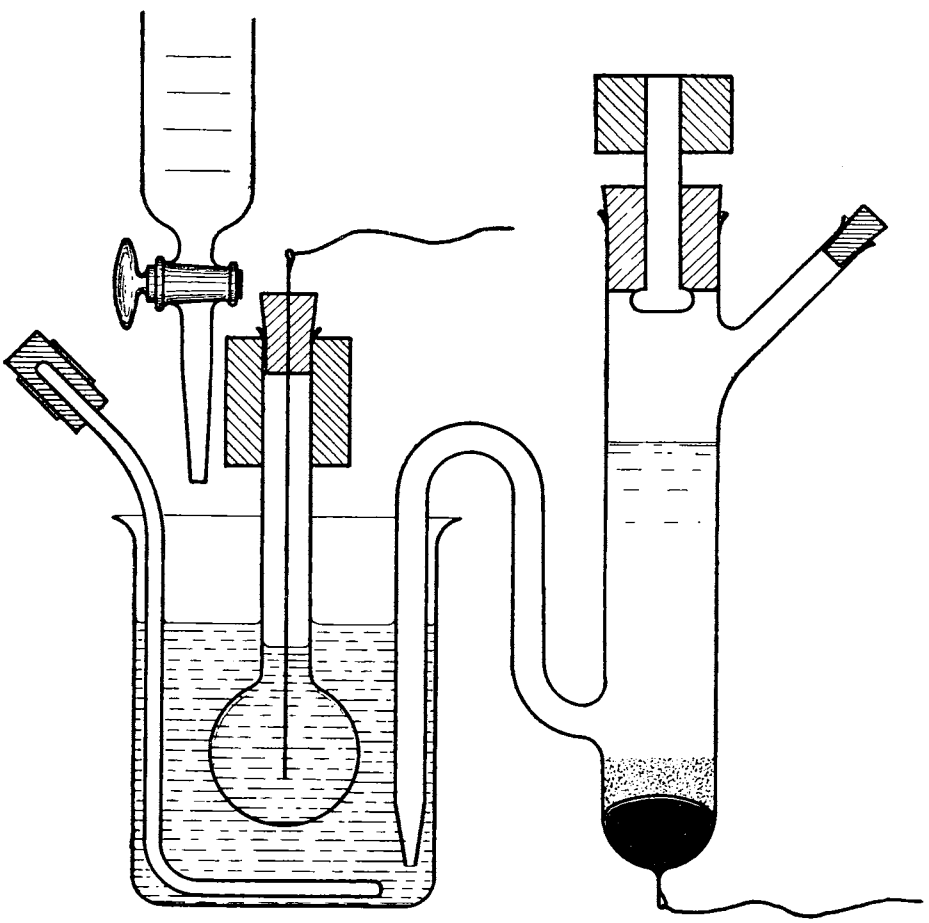


Fig. 2.

Als Versuchsgefäss diente ein Becherglas (Jenaer Geräteglas) von etwa 150 ccm Inhalt, welches gewöhnlich mittels eines Kupferringes an Seidenfäden aufgehängt wurde. In dem Becherglas befand sich ein Glasrührer mit Hartgummigriff, der von der Hand bewegt wurde. Der Griff war dort, wo er mit den Fingern gefasst wurde, mit Stanniol bedeckt. In das Becherglas wurde die Versuchsflüssigkeit (Säure oder Lauge meist mit einem Tropfen Phenolphtaleïn) hineingegeben und der Heber einer Normalelektrode (*Hg, HgCl,* 1-norm. *KCl*) eingehängt. Die Normalelektrode wurde mittels eines Glasstabes und eines Paraffinklotzes, in welchem der Glasstab oben eingesetzt war, isoliert gehalten. Die ganze Anordnung geht aus der Fig. 2 wohl ohne weiteres hervor.

Die Isolation beider Elektroden ermöglichte beim Gebrauche, sowohl die eine wie die andere zu erden. Bei den Messungen wurde im allgemeinen die äussere Elektrode (Normalelektrode) geerdet. Die Aufhängung des Bechers war auch in diesem Falle nützlich, obwohl ihre isolierende Wirkung dann nicht mehr in Betracht kam, weil sie die Anordnung von den zufälligen Erschütterungen des Bodens und Tisches bewahrte. Solche zufälligen Erschütterungen rufen kleine reibungselektrische Ladungen hervor, welche die Nadel des Elektrometers beunruhigen. Diese Beunruhigung zeigt sich bei Verwendung von Glas nur in vergleichsweise kleinem Masse, bei Verwendung von Flüssigkeiten an Stelle des Glases (siehe später) ist sie sehr erheblich. In die Versuchslösung konnte Säure oder Lauge durch eine Bürette eingetropft werden. Nach jedem Zutropfen wurde gerührt und dann der Elektrometerausschlag am Fernrohr abgelesen, nachdem die durch das Rühren hervorgerufene vorübergehende Beunruhigung der Nadel des Elektrometers abgeklungen war, was etwa 1—2 Minuten dauerte.

Die beiden Poldrähte der Anordnung führten zu einer Hartgummiwippe, mit deren Hilfe entweder diese Pole oder diejenigen eines Cadmiumnormalelementes (1·019 Volt) an das Messinstrument gelegt werden konnten. Als Messinstrument diente entweder ein Quadranten- oder Binantenelektrometer. In beiden Fällen wurde mit Skala und Fernrohr beobachtet. Das Quadrantenelektrometer wurde stets in der sogenannten Quadrantenschaltung benutzt und war so justiert, dass der kommutierte Ausschlag des Normalelementes fast gleich weit nach beiden Seiten reichte. Das Normalelement brachte einen Ausschlag von 200 mm auf der Skala hervor, und der Ausschlagswinkel war so klein, dass die Kräfte den Skalenteilen proportional gesetzt werden konnten. Die Genauigkeit der Beobachtung übertraf diejenige der Einstellung. Denn während noch $\pm 0{\cdot}1$ mm mittels des Ablesefernrohres leicht geschätzt werden konnte, reichte die Promptheit und Genauigkeit der Einstellung nicht aus, um die Werte auf mehr als $\pm 0{\cdot}5$ mm sicher erscheinen zu lassen. Die Verwendung des Binantenelektrometers statt des Quadrantenelektrometers lieferte dieselben Resultate. Es wurde dabei der Nadel durch eine in der Mitte geerdete trockene Säule eine hohe, symmetrische Ladung erteilt, während die Binanten an den Messpolen, bzw. an einem Messpol und an der Erde lagen. Das Quadrantenelektrometer genügte hinsichtlich der Konstanz des Nullpunktes etwas höhern Ansprüchen.

Die meisten Versuche wurden bei Zimmertemperatur (20°) vorgenommen. Besondere Hilfsmittel zur Erhaltung konstanter Temperatur wurden nicht angewendet, da die Veränderlichkeit der Kraft mit der

Temperatur, wie später gezeigt wird, sehr klein ist. Um bei 90° zu messen, wurde ein Mikrogasbrenner unter das Gefäss gestellt, dessen Rauchgase es heiss hielten. Ein in geringem Abstande um die ganze Anordnung herumgegebener Asbestzylinder verhütete seitliche Luftströmungen, so dass die Temperatur für die kurze Versuchszeit leicht auf $\pm 0{\cdot}5°$ konstant zu halten war.

Bei den im folgenden mitgeteilten Versuchsdaten ist zur Vereinfachung derjenige Wert der zwischen den beiden Messpolen auftretenden Kraft, welcher in der jeweils am stärksten sauren Lösung beobachtet wurde, willkürlich als Null gesetzt. Abnehmende Acidität, bzw. alkalische Reaktion bringen positivere Ladung der Flüssigkeit auf der Aussenseite der Versuchskugel hervor. Dieses Positiverwerden überträgt sich auf die Normalelektrode und erfährt lediglich dadurch eine geringe Abschwächung, dass an der Mündung des Hebers derselben gleichzeitig mit der Kraftänderung an der Aussenfläche der Kugel eine Änderung des Kontaktpotentials zwischen Versuchsflüssigkeit und Chlorkaliumlösung stattfindet.

Wir teilen nur Musterversuche mit, da die häufigen Wiederholungen, die wir vorgenommen haben, lediglich das Ergebnis derselben bestätigen.

Versuch 1.

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 45 ccm Wasser, 5 ccm 1-norm. Kalilauge.
Zugetropft: 1-norm. Salzsäure.

Zusatz: ccm	0	1	2	3	4	4·5	4·7	4·8
E. K.: Volt	0·626	0·617	0·608	0·593	0·576	0·533	0·488	0·452
Zusatz: ccm	4·9	5·0	5·2	5·4	5·9	6·9	7·9	8·9	9·9
E. K.: Volt	0·362	0·251	0·076	0·057	0·035	0·018	0·010	0·005	0·000

Der Umschlag des Penolphtaleïns erfolgte nach dem Zusatz von 4·9 ccm. Die Kraftänderung erreicht zwischen 4·8 und 5·0 ccm ihren grössten Wert. Die graphische Darstellung der Daten in Fig. 3 zeigt den bilogarithmischen Gang. Man ist versucht, hier wie bei den spätern Versuchen so vorzugehen, dass man etwa den Kraftwert für 0·01-norm. Säure auf Grund der Angaben über die zugetropften Mengen und die zugehörigen Kräfte bildet und mit dem Kraftwert für 0·1-norm. Säure oder mit dem ebenso abgeleiteten Werte für 0·01-norm. Alkali bei dem gleichen Versuche zusammenstellt. Dazu reicht aber die Genauigkeit nicht, mit der Lauge und Säure einander entsprachen. Wenn beispielsweise in dem mitgeteilten Versuche ein Zusatz von 4·5 ccm Salzsäure die Kraft von 0·626 Volt auf 0·533 Volt bringt, so würde diese Änderung von 0·093 Volt zu gross erscheinen, wenn die Säure und die

Lauge tatsächlich mit voller Genauigkeit 1-norm. gewesen wären. Denn in diesem Fall wäre durch den angegebenen Zusatz die Alkalinität von 0·1-norm. auf 0·0092-norm. (das Volumen wächst von 50 auf 54·5 ccm)

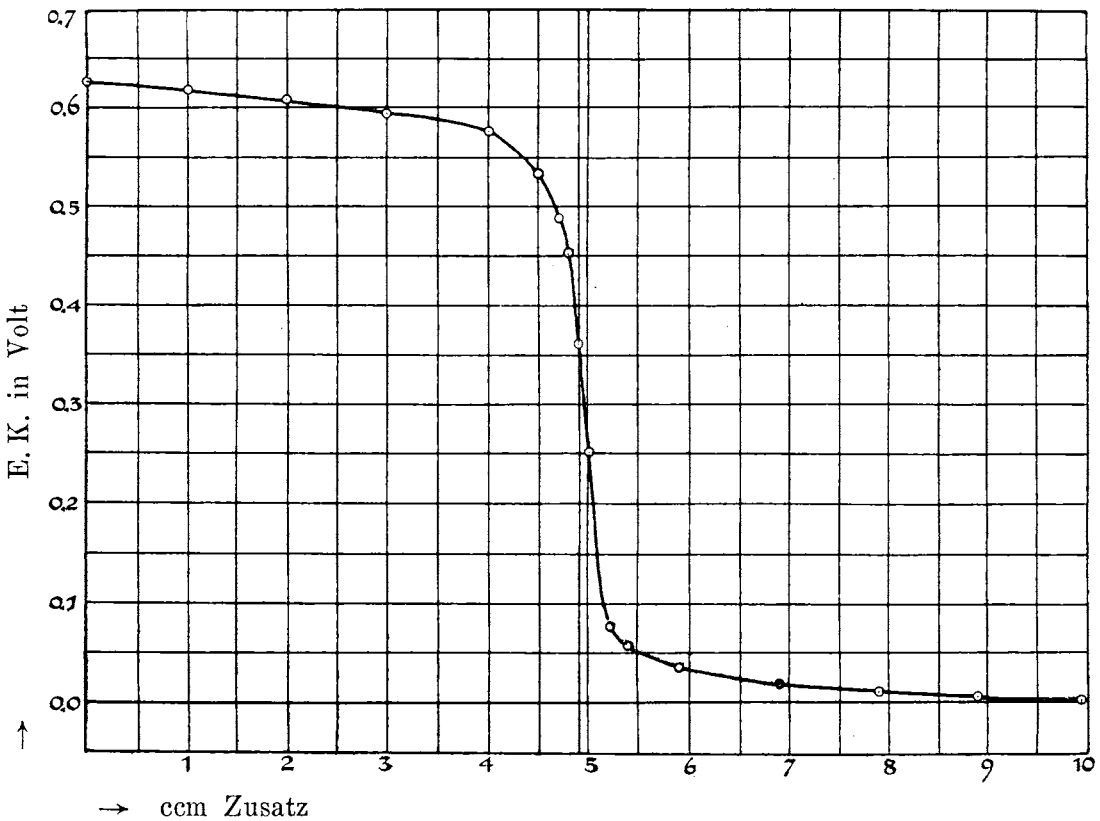


Fig. 3.

gefallen, und diesem Fall kann keine so grosse Kraftänderung entsprechen, wie man durch Berechnung derselben nach der Formel:

$$E = 0{\cdot}0581 \log^{10} \frac{C_H \cdot (0{\cdot}1\text{-norm. Lauge})}{C_H \cdot (0{\cdot}0092\text{-norm. Lauge})}$$

leicht findet. Die Berücksichtigung der Massenwirkung, welche die Chlorionen des Kochsalzes auf die Dissociation der 0·0092-norm. Lauge üben, erklärt einen Teil der Abweichung. Zur vollständigen Erklärung ist aber wichtig, dass die Säure um ein geringes stärker als die Lauge war, so dass der Zusatz von 4·5 ccm nicht ein gleich grosses, sondern ein etwas grösseres Volumen der Lauge neutralisierte. Infolgedessen wird der Neutralisationspunkt nicht genau bei 5 ccm Zusatz, sondern etwas früher erreicht. Es ist eine Folge dieses Sachverhaltes, dass man die Änderung der Kraft stets bei den ersten Zusätzen zu gross findet, wenn die zugesetzte Titerflüssigkeit, verglichen mit der vorgelegten Lösung, zu stark ist. Jenseits des neutralen Punktes ist dann die Änderung bei den letzten Zusätzen zu gering. Eine völlige Sym-

metrie der beiden Kurvenäste besteht aus diesem Grunde bei den Versuchen nicht. Auch ist stets im Auge zu behalten, dass die relative Masse des Neutralsalzes auf der sauren und auf der alkalischen Seite bei einander entsprechenden Werten der Acidität und Alkalität nicht übereinstimmen. Der Gesamtwert der gemessenen Kraft beim Versuch I von 0·626 Volt entspricht mit erheblicher Annäherung dem Werte der

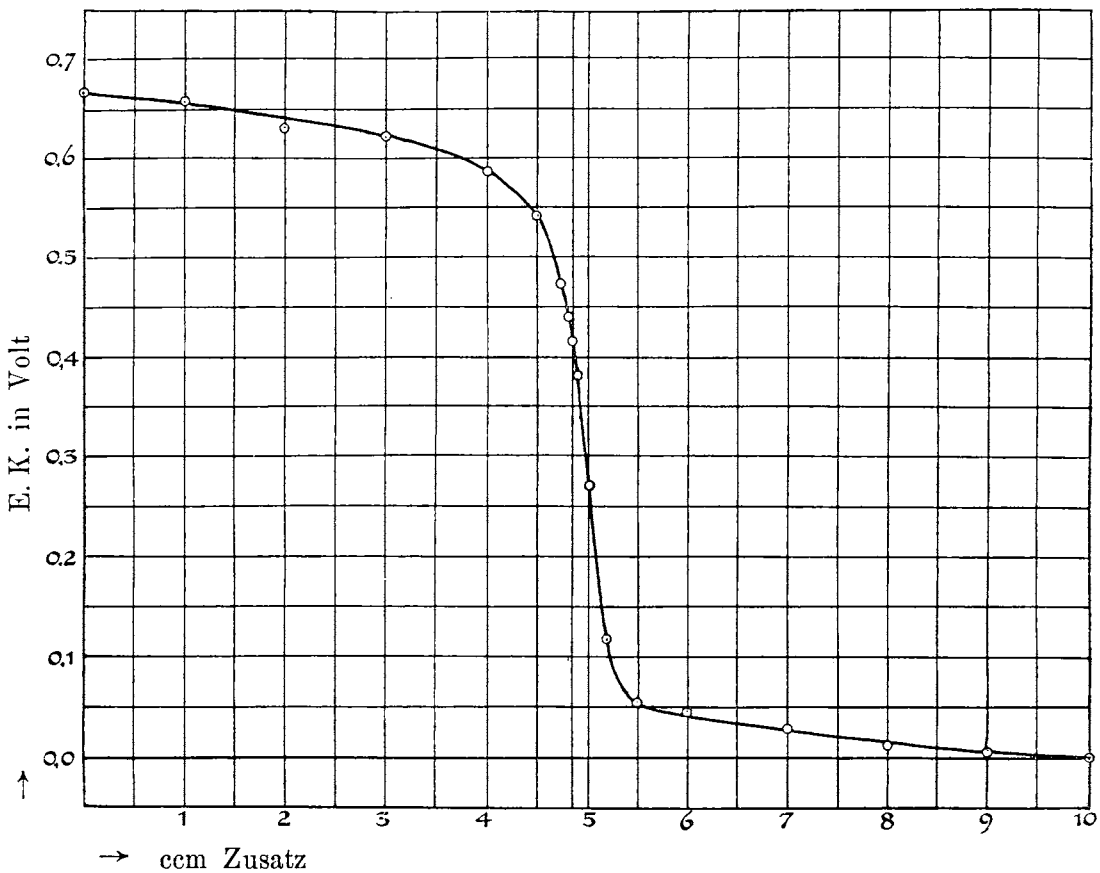


Fig. 4.

Säurealkalikette. Denn aus den angegebenen Daten geht hervor, dass die Flüssigkeit zu Anfang 0·1-norm. an Kalilauge und zum Schlusse 0·0818-norm. an Salzsäure war. Betrachtet man die Dissociation als vollkommen, und setzt man für die Versuchstemperatur von 20° das Ionenprodukt des Wassers gleich $0{\cdot}7 \cdot 10^{-14}$, so berechnen sich 0·700 Volt. Die Berücksichtigung der unvollkommenen Dissociation der Lauge und der Säure bedingt eine geringe Verkleinerung dieses Wertes. Die Berücksichtigung der Veränderung des Kontaktpotentiales zwischen dem Chlorkalium und der Versuchsflüssigkeit bedingt eine zweite[1]) stärkere

[1]) Berechnung nach P. Henderson, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 124 (1907) liefert 0·0274 Volt für diese Veränderung des Kontaktpotentials, entsprechend dem Übergange von:

Verkleinerung. Eine Überschlagsrechnung ergibt, dass beide Korrektionen zusammen den berechneten Wert auf rund 0·667 Volt herabbringen, so dass er noch ein wenig mehr als der beobachtete beträgt. Eine volle Sicherheit der Berechnung ist nicht möglich, weil das Ionenprodukt des Wassers nicht ganz genau feststeht. Auch ist der Zustand an der Kontaktstelle des Chlorkaliums mit der Versuchsflüssigkeit zufolge der Diffusion zufälligen Schwankungen unterworfen, welche auf den Wert des Kontaktpotentiales einwirken. In der Tat lieferte vollkommen gleichartige Wiederholung des Versuches den etwas höhern Wert von 0·655 Volt, während schliesslich der im folgenden dargestellte Versuch 2 (Fig. 4), vollkommen die theoretische Kraft ergab.

Versuch 2.

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 45 ccm H_2O, 5 ccm 1-norm. Kalilauge.

Zugetropft: 1-norm. Salzsäure.

Zusatz ccm	E. K. Volt	Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·668	4·9	0·386
1	0·658	5·01	0·274
2	0·631	5·2	0·118
3	0·623	5·5	0·055
4	0·588	6·0	0·046
4·5	0·541	7·0	0·027
4·72	0·475	8·0	0·012
4·8	0·444	9·0	0·006
4·85	0·416	10·0	0·000

Der Umschlag des Phenolphtaleïns erfolgte bei 4·85 ccm.

Die bei diesem Versuche beobachtete Kraft von 0·668 Volt ist die grösste, welche wir erhalten haben. Bei umgekehrtem Vorgehen (Vorlegung von Säure und Zutropfen von Kalilauge) ergaben sich die folgenden Werte 0·642, 0·628, 0·588, 0·569, 0·565 Volt. Der Gang zeigte in allen Fällen dasselbe Bild der bilogarithmischen Kurve. Es wird genügen, denselben für einen Fall (Versuch 3) in der graphischen Darstellung, Fig. 5, zu reproduzieren. Die kleinern Werte, die bei einigen

---

0·1-norm. HCl . . . KCl 1-norm

in 0·08-norm. KOH . . . } KCl 1-norm.
0·04-norm. KCl . . . }

Bei Verwendung von Natronlauge statt Kalilauge kommt unter gleichen Konzentrationsbedingungen 0·0299 Volt heraus.

der Versuche erhalten wurden, verraten den früher erwähnten Einfluss einer wiederholten Benutzung derselben Kugel, ohne dass derselben Zeit gewährt wird, sich in reinem Wasser zu erholen. Ein Teil der

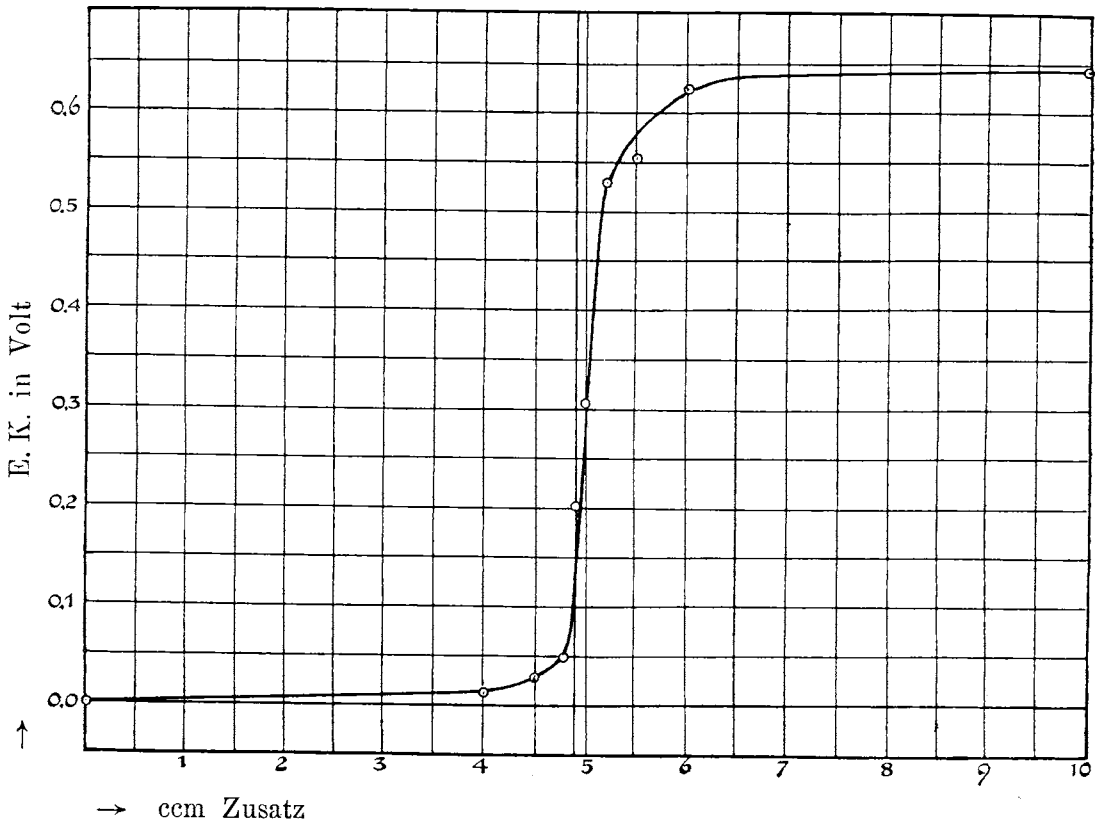


Fig. 5.

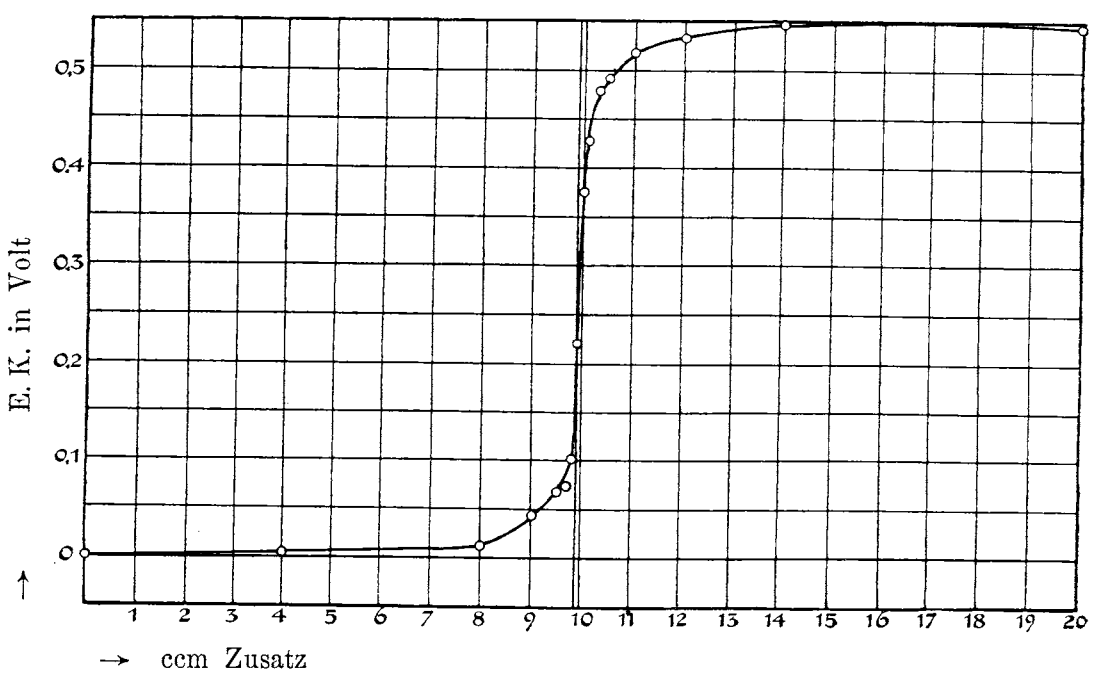


Fig. 6.

Unsicherheit des Wertes für die Kraftdifferenz von 0·1-norm. Säure und 0·1-norm. Alkali ist auf die früher erwähnte Unbestimmtheit des Zustandes an der Mündung des Chlorkaliumhebers zu rechnen. Gelegentlich wurde auch ein Versuch gemacht, bei welchem 1-norm. Salzsäure ohne verdünnendes Wasser vorgelegt, und diese Füllung danach gegen 1-norm. Kalilauge vertauscht wurde. Die beobachtete Differenz der Kräfte war, wie zu erwarten, in diesem Falle höher und erreichte 0·715 Volt.

Versuch 3.

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 45 ccm Wasser, 5 ccm 1-norm. *HCl*.
Zugetropft: 1-norm. Kalilauge.

Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·000
4	0·011
4·5	0·026
4·8	0·047
4·9	0·198
5·0	0·305
5·2	0·527
5·5	0·552
6·0	0·621
10·0	0·642

Der Umschlag des Phenolphtaleïns bei 4·9 ccm.

Wurde statt Kalilauge Natronlauge verwendet, so ergab sich bei gleichem, bilogarithmischem Gange ein geringerer Unterschied zwischen 0·1-norm. *HCl* und 0·1-norm. *NaOH*. Der Versuch 4 (Fig. 6) darf als Musterbeispiel gelten.

Versuch 4.

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 90 ccm Wasser, 10 ccm 1-norm. Salzsäure.
Zugetropft: 1-norm. Natronlauge.

Zusatz ccm	E. K. Volt	Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·000	10·1	0·426
4	0·004	10·2	0·453
8	0·010	10·3	0·479
9	0·044	10·5	0·491
9·5	0·066	11·0	0·517
9·7	0·074	12·0	0·532
9·8	0·101	14·0	0·547
9·9	0·220	20·0	0·542
10·0	0·373		

Der Umschlag des Phenolphtaleïns erfolgte bei 9·9 ccm.

Gleichartige Wiederholungen ergaben 0·554 und 0·508 Volt. Die Abnahme der Kraft am Schlusse des Versuches 4 dürfte kaum mit der Beweglichkeit der Ionen in der zweiten Phase im Sinne des § 4 des theoretischen Teiles zusammenhängen, sondern eher einen Versuchsfehler darstellen. Bei Verwendung von Schwefelsäure und Kalilauge wurden dieselben Werte wie bei Verwendung von Salzsäure und Kalilauge erhalten. Folgendes Beispiel sei mitgeteilt.

Versuch 5. (Fig. 7.)

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 90 ccm Wasser, 10 ccm 1-norm. H_2SO_4.
Zugetropft: 1-norm. Kalilauge.

Zusatz ccm	E. K. Volt	Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·000	9·9	0·329
1·0	0·013	10·1	0·486
2·0	0·019	10·5	0·585
6·0	0·040	12·0	0·622
9·0	0·052	16·0	0·646
9·5	0·106	20·0	0·667
9·7	0·163		

Der Umschlag des Phenolphtaleïns erfolgt bei 9·9 ccm.

Schwefelsäure und Natronlauge ergaben ebenso wie Salzsäure und Natronlauge einen kleinern Wert, als wenn Kalilauge benutzt wurde. So wurde erhalten:

Versuch 6. (Fig. 8.)

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 90 ccm Wasser, 10 ccm 1-norm. H_2SO_4.
Zugetropft: 1-norm. Natronlauge.

Zusatz ccm	E. K. Volt	Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·000	10·0	0·440
2	0·008	10·1	0·482
4	0·014	10·3	0·519
6	0·024	10·5	0·534
8	0·041	11·0	0·551
9	0·065	12·0	0·566
9·5	0·091	14·0	0·580
9·7	0·155	15·0	0·586
9·8	0·263	18·0	0·592
9·9	0·372	20·0	0·594

Der Umschlag des Phenolphtaleïns erfolgte bei 9·9 ccm.

Die Verwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure oder Salzsäure ergab für Natronlauge und Kalilauge fast genau dasselbe. Es wird deshalb genügen, den Versuch mit Kalilauge anzuführen.

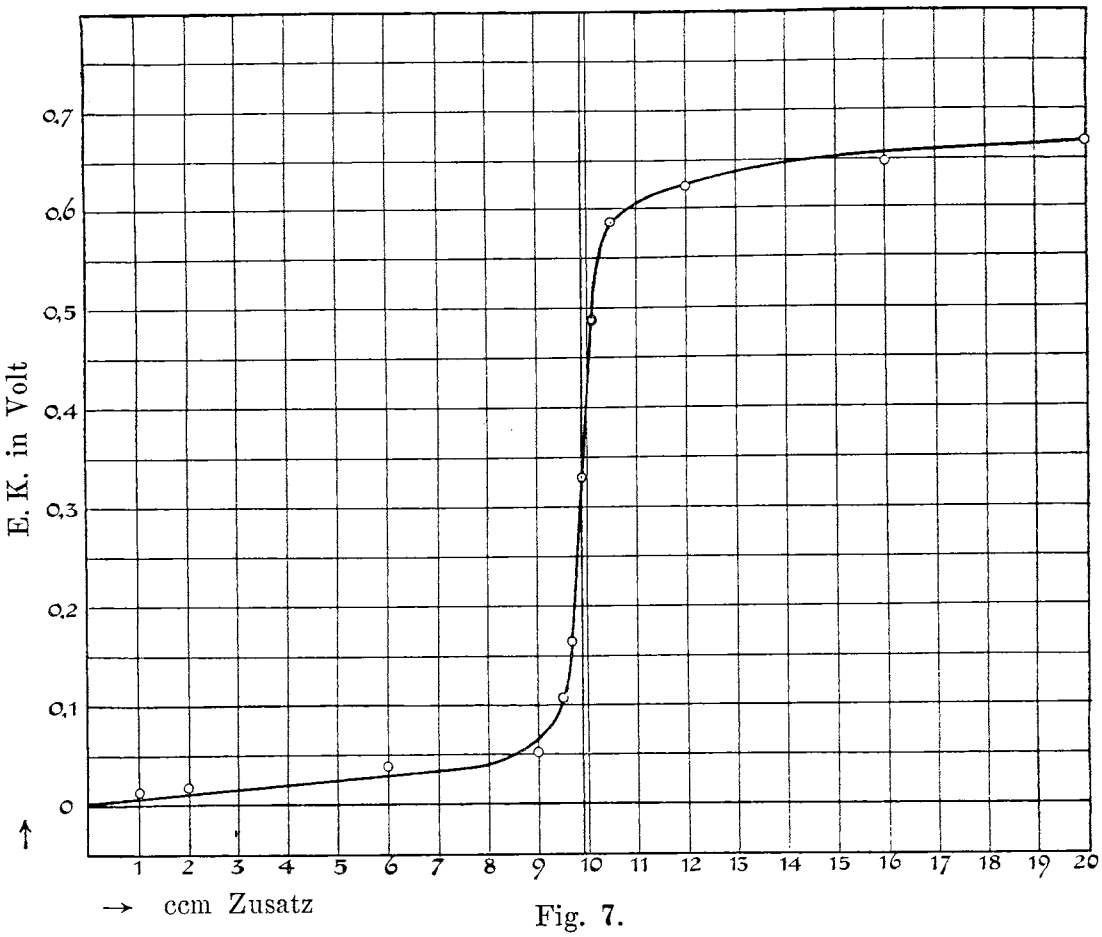

E. K. in Volt
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
→ ccm Zusatz

Fig. 7.

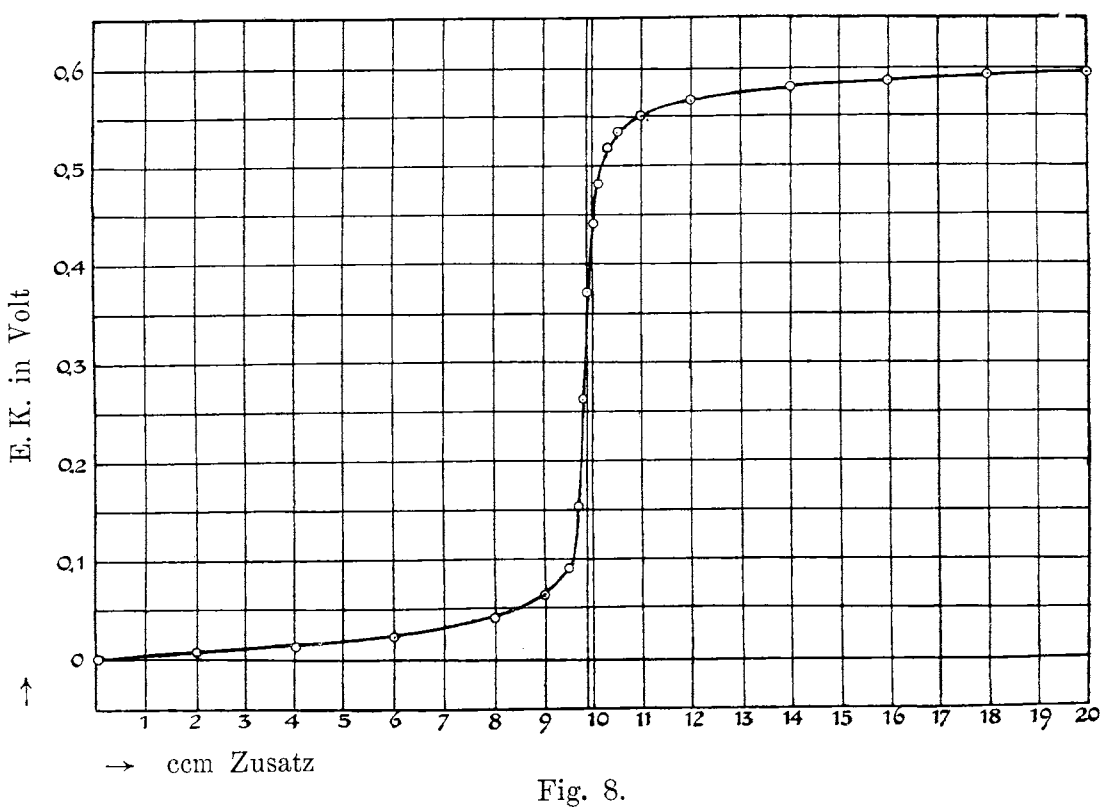

E. K. in Volt
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
→ ccm Zusatz

Fig. 8.

Versuch 7. (Fig. 9.)

Vorgelegt in Versuchsgefäss: 90 ccm Wasser, 10 ccm 1-norm. CH_3CO_2H.
Zugetropft: 1-norm. Kalilauge.

Zusatz ccm	E. K Volt	Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·000	9·7	0·242
0·5	0·064	9·9	0·378
1·0	0·096	10·1	0·476
2·0	0·113	10·5	0·501
3·0	0·131	12·0	0·515
5·0	0·128	14·0	0·521
7·0	0·130	16·0	0·531
9·0	0·150	20·0	0·534
9·5	0·191		

Der Umschlag des Phenolphtaleïns erfolgte bei 9·9 ccm.

Die starke Rückdrängung der Säurespaltung durch die Acetationen spricht sich sehr deutlich in den Kraftwerten (Fig. 9) aus.

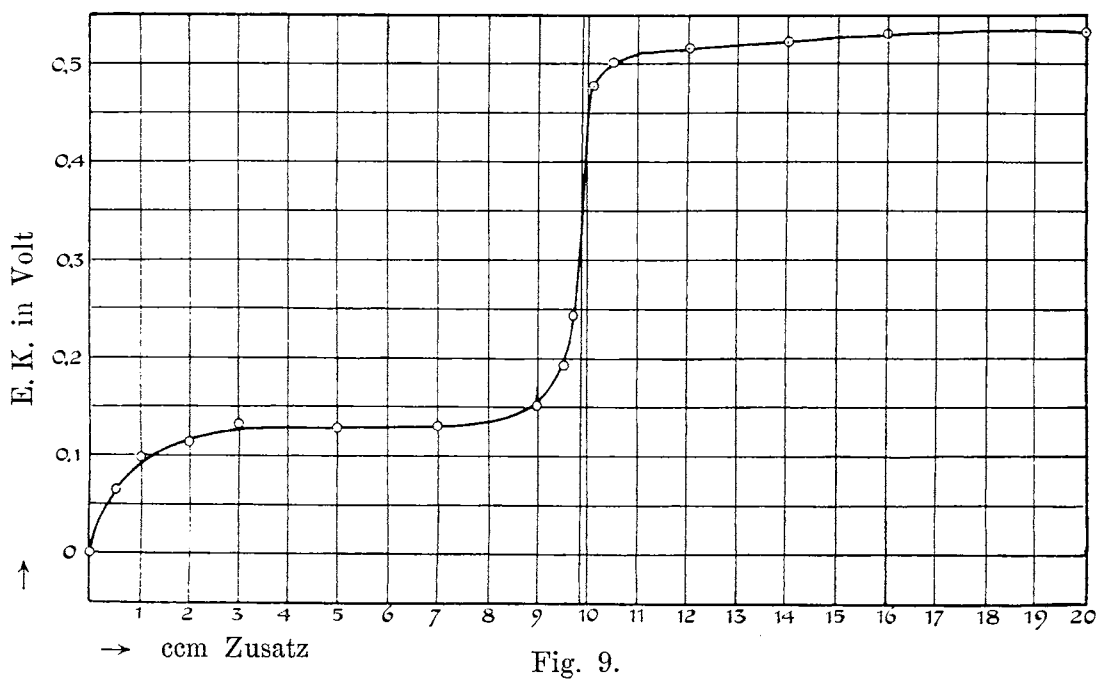


Fig. 9.

Von Rohren aus andern leicht schmelzbaren Gläsern hatte die Firma Schott & Gen. die Güte, uns solche von Nr. 1275^{III} und Nr. 397^{III} ihrer Schmelzliste zu senden. Das erstere ist blau gefärbt, kieselsäurearm und natronreich, das zweite ist farblos, wesentlich reicher an Kieselsäure und ärmer an Alkalien. Das blaue alkalireiche Glas ergab, frisch geblasen und ohne Vorbehandlung für 0·1-norm. Säure und 0·082-norm. Alkalilauge, eine Kraftdifferenz von 0·60 Volt. Nach dem Ausdämpfen wurden kleinere Werte zwischen 0·34 Volt und

0·53 Volt immer bei bilogarithmischem Gange gefunden. Das weisse alkaliärmere und kieselsäurereichere Glas gab, frisch geblasen, 0·30 Volt. Nach dem Ausdämpfen war der Wert nur noch 0·2 Volt.

Zahlreichere Versuche wurden dem gewöhnlichen schwer schmelzbaren Jenaer Glas gewidmet. Dieses Glas zeigte in ganz frisch geblasenem Zustande kaum eine Kraftdifferenz gegen Säure und Lauge. Ausdämpfen brachte keine wesentliche Veränderung hervor. Nachdem aber die Kugelrohre in einem Autoklaven mit Wasser 2 Stunden auf 200° erhitzt worden waren, wurden beim Übergang von 0·1-norm. Säure zu 0·1-norm. Alkali 0·1 Volt Kraftdifferenz in demselben Sinne wie beim weichen Glase beobachtet. Weitere 8 Stunden im Autoklaven auf 250° getriebene Einwirkung des Wassers bewirkte, dass nunmehr die Kraftdifferenz 0·3 Volt erreichte. Das Glas wurde dabei matt und rauh. Über diesen Wert gelangte die Kraftdifferenz auch dann nicht hinaus, als die Temperatur bei der Vorbehandlung mit Wasser in der Bombe bis 300° getrieben wurde. Der bilogarithmische Gang war auch bei diesem Glase vorhanden.

Das Verhalten des Glases in der Hitze wurde bei der schwer schmelzbaren Sorte wie beim gewöhnlichen weichen Thüringer Glas geprüft. Beide verhielten sich ähnlich, wie bei 20°. Es wird genügen, das Verhalten des weichen Glases durch den Versuch 8 (Fig. 10) näher zu erläutern, der bei 90° angestellt wurde. Wir finden hier die Kraftdifferenz zwischen 0·1-norm. Säure und 0·083-norm. Kalilauge (letztere neben 0·0415-norm. Chlorkalium) grösser als bei 20°, nämlich gleich 0·706 Volt. Die Theorie lässt dieses Resultat als wahrscheinlich voraussehen. Denn wenn auch das Ionenprodukt des Wassers beim Übergang von 20° auf 90° wächst, indem es von dem Werte $0{\cdot}7 \cdot 10^{-14}$ auf den Wert $40 \cdot 10^{-14}$ geht, und dadurch der Unterschied der Phasengrenzkraft bei Säure und Alkali sich vermindert, so wird doch dieser Einfluss bei den angegebenen Konzentrationen durch den Einfluss der wachsenden Temperatur überwogen. Folgende Schreibweise macht dies übersichtlich erkennbar.

$$E = RT \ln C_{H^{\cdot}\,(\text{Säure})}\; C_{OH'\,(\text{Alkali})} - RT \ln K_w,$$

$$E_{20} = 0{\cdot}0581 \log^{10} C_{H^{\cdot}\,(\text{Säure})}\; C_{OH'\,(\text{Alkali})} + 0{\cdot}822,$$

$$E_{90} = 0{\cdot}0720 \log^{10} C_{H^{\cdot}\,(\text{Säure})}\; C_{OH'\,(\text{Alkali})} + 0{\cdot}892.$$

Man sieht, dass für 1-norm. OH'-Ionen und $H^{\cdot}$ die Phasengrenzkraft bei 90° um 70 Millivolt höher ist. Für 0·1-norm. OH'-Ionen und $H^{\cdot}$-Ionen vermindert sich der Unterschied auf 42 Millivolt und für 0·001-norm. OH'-Ionen und $H^{\cdot}$-Ionen wird die Kraft bei 90° bereits kleiner als bei 20°.

Versuch 8. (Fig. 10.)

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 45 ccm Wasser, 5 ccm 1-norm. Salzsäure.
Zugetropft: 1-norm. Kalilauge.

Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·000
2	0·017
4	0·042
4·5	0·113
4·8	0·153
4·9	0·368
5·0	0·608
5·2	0·655
6·0	0·684
8·0	0·700
10·0	0·706

Versuchstemperatur 90°. Umschlagspunkt des Phenolphtaleïns 4·9 bis 5·0 ccm.

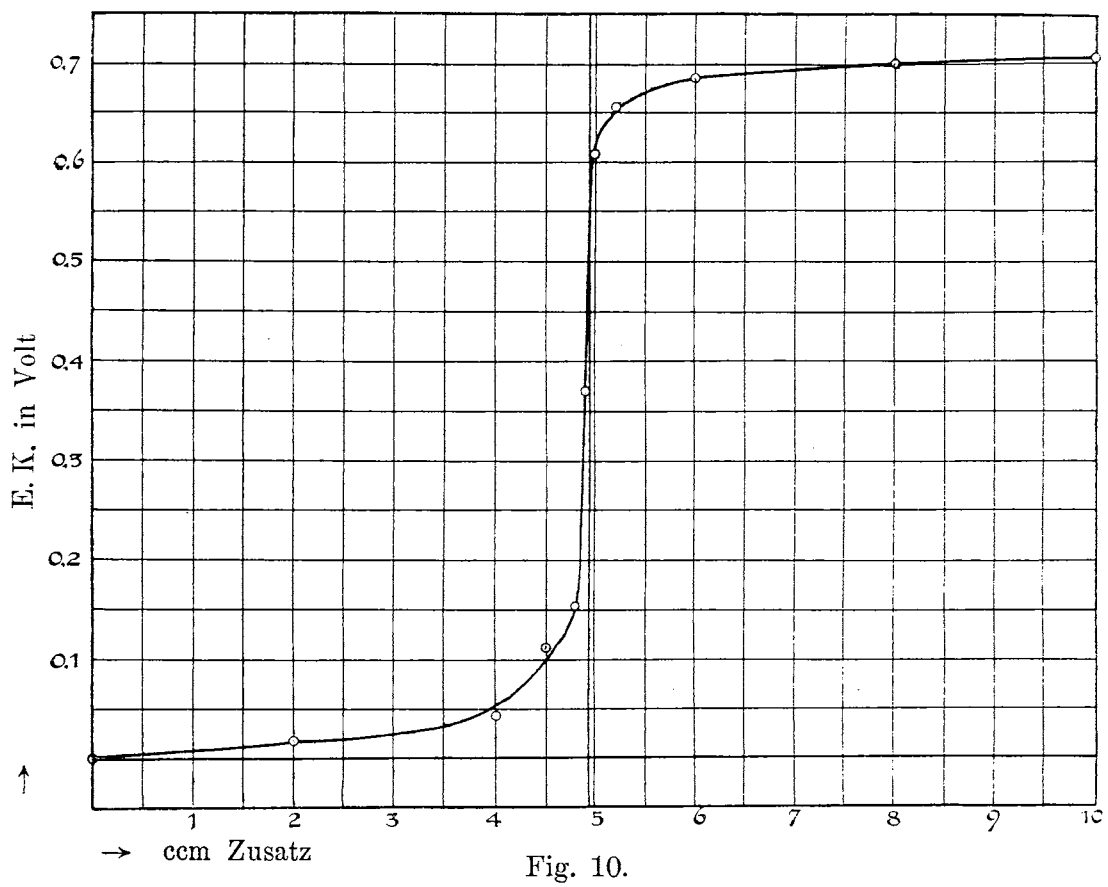


Fig. 10.

Der Einfluss, welchen die Temperatur auf die Dissociation der Säure und der Lauge und auf das Kontaktpotential an der Mündung des Chlorkaliumhebers ausübt, ist nicht scharf auswertbar, weil die nötigen Daten nicht alle bekannt sind, aber man kann auf Grund einer Überschlagsrechnung sicher behaupten, dass er nur gering ist.

Zum Schlusse wollen wir noch erwähnen, dass wir bei gewöhnlicher Temperatur weiches Glas in üblicher Weise benutzt haben, um die Kraftänderung zu bestimmen, wenn 0·001-norm. Sodalösung mit Kohlensäure gesättigt wurde. Wir fanden 0·15 Volt. Dieser mehr qualitative Versuch soll erläutern, dass die physiologisch wichtigen schwachen Aciditätsänderungen erhebliche Kräfte wecken.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass man den charakteristischen bilogarithmischen Gang am Glase immer findet. Ob man den vollen Wert der Säurealkalikette erhält, hängt in erster Linie von der Beschaffenheit und Vorbehandlung des Glases möglicherweise auch daneben etwas von dem spezifischen Verhalten des benutzten Elektrolyten zum Glase ab.

B. Versuche mit wasserlösenden Flüssigkeiten.

Die am Glase beobachteten Erscheinungen finden sich an der Phasengrenze von Benzol, Toluol oder Xylol gegen wässerige Säure- oder Alkalilösungen wieder. Diese Flüssigkeiten besitzen, wie bekannt, ein kleines Aufnahmevermögen für Wasser. Sie isolieren im trocknen Zustande sehr gut, während sie im feuchten Zustande ein ausgesprochenes, wenn auch nicht sehr grosses Leitvermögen haben, an dessen elektrolytischer Natur schwerlich gezweifelt werden kann. Während an weichem Glase, wie im voranstehenden Abschnitt dargetan wurde, der volle Betrag der Kraft erreicht werden konnte, den die Theorie zwischen zwei Phasen voraussieht, von welchen die eine konstante Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen aufweist, ist dies bei Verwendung der genannten Flüssigkeiten nicht gelungen. Es dürfte also hier der Fall des § 3 und § 4 des theoretischen Teils gegeben sein, welcher dadurch charakterisiert ist, dass die Wasserstoff- und Hydroxylionen auch in den organischen Lösungsmitteln ihre Konzentration ändern, wenn man in der berührenden wässerigen Flüssigkeit von saurer zu alkalischer Reaktion übergeht[1]). Für die Ausführung der Versuche mit diesen Flüssigkeiten diente die Anordnung Fig. 11. Die Versuchslösung befand sich, wie früher, in einem Becher aus Jenaer Glas. Die Abmessungen desselben, der benutzte Rührer und die Anordnung der Normalelektrode, schliesslich die Aufhängung des ganzen Systems und das Vorgehen bei der Messung waren dieselben wie früher. Nur insofern bestand ein

[1]) Es sei hinsichtlich des Glases daran erinnert, dass, wenn in demselben nur das Kation, wie allgemein angenommen wird, beweglich ist, die Kräfte auch beim Vorliegen der im § 4 geschilderten Bedingungen so herauskommen müssen, wie wenn der Fall § 2 gegeben wäre.

Unterschied, als statt der Kugelröhre eine Benzol-, bzw. Toluol- oder Xylolschicht verwendet wurde. Diese Flüssigkeiten waren vorher durch Schütteln mit Wasser an Feuchtigkeit gesättigt worden. Sie wurden auf die Versuchslösung aufgegossen. Eine Messingstange mit Messingscheibe wurde als Elektrode in diese Schicht gesenkt. Die eingesenkten Teile waren amalgamiert. Ein Vulkanfiberring erlaubte, die Messingstange isoliert zu fassen und zu halten. Die zutropfende Lauge oder

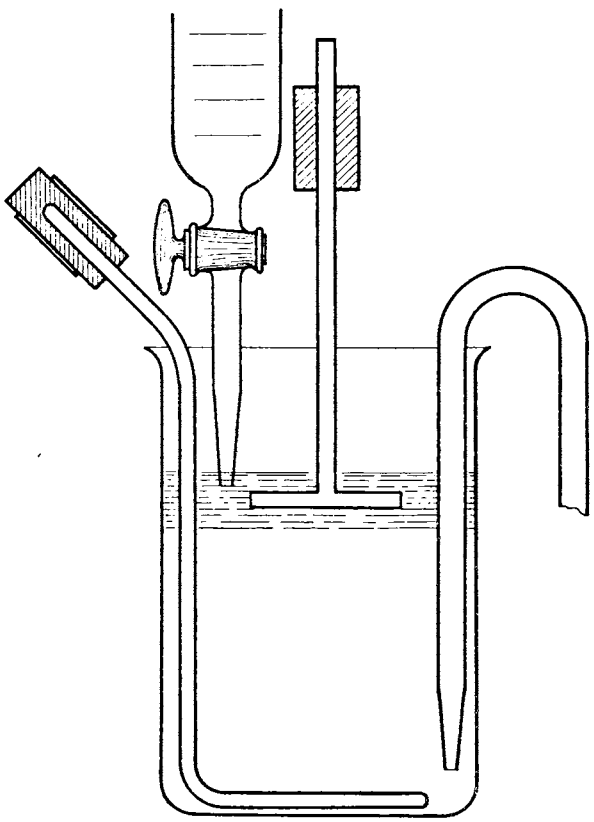


Fig. 11.

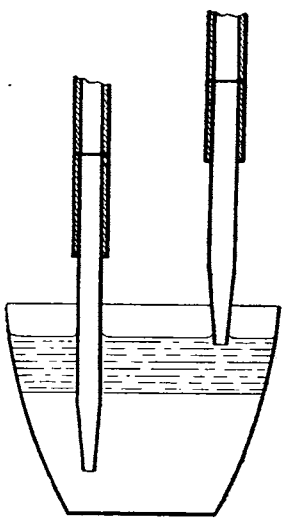


Fig. 12.

Säure sank aus der Bürettenspitze, welche in die nicht wässerige Schicht eintauchte, in die wässerige Versuchslösung hinab. Die Titration von Säure und Lauge mit dieser Anordnung ist experimentell schwieriger als mit Glas. Die durch Erschütterungen der Bodens und des Tisches und durch die Bewegung des Rührers geweckten reibungselektrischen Kräfte erreichen einen störendern Betrag und klingen langsamer ab. Es wurde regelmässig so verfahren, dass nach jedem Zusatz durch vorsichtiges Bewegen des Rührers eine Vermischung der zugefügten Titerlösung mit dem Inhalt des Becherglases herbeigeführt wurde, ohne die Schicht der organischen Flüssigkeit mit der wässerigen Lösung zu vermischen oder wässerige Lösung an die amalgamierte Elektrode zu bringen. Dann wurde die Nadel des Elektrometers verfolgt. Dieselbe

schwankte zunächst, aber dann stellte sich ein Wert ein, der für die Alkalität, bzw. Acidität der Versuchsflüssigkeit charakteristisch war. Dieser Wert bleibt bei langem Zuwarten nicht vollständig gleich. Die Nadel kriecht vielmehr, nachdem er erreicht ist, ganz langsam in der Richtung kleinerer Kräfte weiter. Diese Erscheinung lässt sich durch die Überlegung erklären, dass bei der Bewegung des Rührers die nicht wässerige Schicht mit der wässerigen nicht durchgemischt wird. Es wird also zwar an der Grenze beider Phasen Verteilungsgleichgewicht erreicht, aber es bleiben Konzentrationsunterschiede innerhalb der nicht wässerigen Phase, die in dem ruhenden Systeme erst langsam zum Ausgleich gelangen. Die zahlreichen Glasflächen, welche bei der benutzten Anordnung mit der wässerigen Lösung und mit der nichtwässerigen Phase in Berührung sind, können zu der Vermutung Anlass geben, dass es sich bei den beobachteten Kräften nicht um solche handelt, die an der Grenze der beiden flüssigen Phasen ihren Sitz haben, sondern dass die Berührung von Glas und Flüssigkeit diese Kräfte weckt. Diese Vermutung ist freilich nicht leicht zu begründen, da der Strom nirgends genötigt ist, eine Glasschicht zu passieren, auf deren beiden Seiten ein Unterschied der Acidität oder Alkalität besteht. Immerhin schien es richtig, eine glasfreie Anordnung zu treffen, mit deren Hilfe die Beobachtung kontrolliert werden konnte. Es schien zweckmässig, bei derselben zugleich die Anwendung einer Metallelektrode in der nicht wässerigen Phase zu vermeiden. Zwar konnte gezeigt werden, dass beim Weglassen der nicht wässerigen Schicht und Einsenken der amalgamierten Messingscheibe in die wässerige Versuchsflüssigkeit keineswegs bei sonst gleicher Versuchsweise ähnliche Kräfte auftreten. Eine kleine mit dem Übergang von Säure zu Alkali verknüpfte Kraftänderung, welche auftrat, wenn in der Anordnung Fig. 2 das Glaskugelrohr durch die Messingscheibe ersetzt wurde, hatte vielmehr das entgegengesetzte Vorzeichen und verschwand überdies bei fortgesetztem Zusatz von Kalilauge zu der ursprünglichen sauren Versuchsflüssigkeit. Immerhin erschien es rätlich, den direkten Nachweis zu erbringen, dass die Säurealkalikräfte weder von der Anwesenheit des Glases, noch von der der Metallelektrode herrühren. Zu diesem Zwecke wurde die in der Fig. 12 skizzierte Anordnung verwendet, bei welcher sich die Versuchsflüssigkeit mit Benzol überschichtet in einem Quarztiegel befand. Zwei Normalelektroden waren mit Ansatzröhren aus Quarz versehen, von denen die eine in die Versuchsflüssigkeit und die andere in die Benzolschicht tauchte. Die Messung mit dieser Anordnung unter Verwendung des Spiegelbinantenelektrometers war schwierig, weil die Nadel besonders

unruhig war, und die Einstellung sehr langsam erfolgte. Aber immerhin liess sich mit Sicherheit ermitteln, dass die wässerige Schicht um 0·19 Volt positiver wurde, wenn ihre ursprünglich 0·1-norm. Acidität (Salzsäure) durch Zusatz von Kalilauge in 0·083-norm. Alkalität verwandelt wurde. Nach dem Alkalizusatz war die Flüssigkeit durch ein vorübergehend eingetauchtes Glasstäbchen vorsichtig umgerührt worden. Vor der Messung wurde das Stäbchen wieder entfernt. Das Vorzeichen der Kraftänderung ist, wie man bemerkt, das erwartete, und die Grösse derselben entspricht den Werten, welche die Versuche mit der Anordnung Fig. 11 ergeben haben, wenn auch keineswegs genau, so doch sicherlich so weit als bei dieser schwer zu handhabenden Versuchsanordnung verlangt werden kann[1]).

Die folgenden Tabellen und graphischen Darstellungen zeigen die Grösse und den Gang der Kräfte, welche bei Verwendung von Benzol, Toluol und Xylol, und zwar stets bei rund 20° beobachtet wurden. Auch hier sind nur Beispiele angegeben.

---

[1]) Die Schwierigkeit, welche diese Messungen bieten, liess uns die Wiederholung durch einen andern Beobachter wertvoll erscheinen. Herr Dr. Ing. Paul Krassa hat sich dieser Bemühung unterzogen. Er benutzte Benzol und ging in der angrenzenden Wasserphase entweder von 0·1-norm. *KOH* zu 0·084-norm. *HCl* oder umgekehrt von 0·1-norm. *HCl* zu 0·084-norm. *KOH* durch Zutropfen der entsprechenden normalen Lösung über. Er mass einerseits genau mit der Anordnung Fig. 11, anderseits ging er so vor, dass er die amalgamierte Messingelektrode dieser Anordnung durch eine poröse mit verdünnter Kaliumsulfatlösung beschickte Tonzelle ersetzte, in welche der Heber der Bezugselektrode mit Gummidichtung eingesetzt war. Die Tonzelle konnte wegen des dichten Abschlusses nicht rinnen. Ihr Boden tauchte in die Benzolschicht der Anordnung Fig. 11. Als Bezugselektroden wurden von ihm in allen Fällen Dezinormalelektroden verwandt. Durchmischung erfolgte so, dass vor dem Zutropfen die Messingelektrode, bzw. die Tonzelle aus dem Benzol gehoben und die wässerige mit der benzolischen Schicht gründlich durchgerührt wurde. Nach vollständiger Sonderung der Schicht wurde die ausgehobene Elektrode wieder eingesenkt. Die Ablesungen geschahen mit Fernrohr und Quadrantelektrometer. Bei allen Versuchen ergab sich der charakteristische Gang, wie ihn die Figg. 13 und 14 darstellen, mit den grossen Kraftänderungen am Neutralpunkt, den kleinen in stark sauren und alkalischen Gebieten. Die absoluten Werte der Kraftdifferenz waren kleiner als bei unsern ohne Durchmischung ausgeführten Beobachtungen und betrugen zwischen 0·187 Volt und 0·248 Volt. Herr Dr. Ing. Paul Krassa hat auch Chloroform und Nitrobenzol statt des Benzols benutzt. Der Gang der E. K. war völlig der gleiche, die absoluten Werte der Kraftdifferenz aber bei denselben Grenzkonzentrationen von Säure und Alkali viel kleiner, nämlich noch nicht ganz 0·1 Volt. Des bessern Leitvermögens wegen waren die Messungen bei diesen letztgenannten Flüssigkeiten viel leichter.

Vorgelegt als Versuchsflüssigkeit: 45 ccm H_2O, 5 ccm 1-norm. Säure. (*a* Schwefelsäure, *b* Salzsäure, *c* Essigsäure). Zugetropft: 1-norm. Lauge. (*na* Natronlauge, *ka* Kalilauge).

Zusatz ccm	E. K. Volt			
	a—*ka*	*b*—*ka*	*c*—*ka*	*b*—*na*
0	0·000	0·000	0·000	0·000
4	0·010	0·014	0·032	0·005
4·5	0·010	0·021	0·050	0·018
4·7	0·043	0·055	0·055	0·026
4·8	—	0·113	—	—
4·9	0·094	**0·223**	**0·085**	0·037
5·0	**0·161**	—	**0·157**	**0·070**
5·1	—	0·294	0·247	**0·133**
5·2	0·243	—	—	—
5·3	—	—	—	0·219
5·5	0·270	0·304	0·310	0·255
6·0	0·273	0·330	0·315	0·261
10·0	0·276	0·343	0·334	0·269

Phasengrenzkräfte—Benzol—Wasser ohne Korrektur für das entgegenwirkende Kontaktpotential: wässerige Versuchslösung — 1-norm. Chlorkaliumlösung.

Der Umschlagspunkt des Phenolphtaleïns ist durch fetten Druck der Zahlen kenntlich gemacht, bei denen, bzw. zwischen denen er erfolgte. Die zugehörige graphische Darstellung (Fig. 13) zeigt noch deutlicher, wie die Zahlen selbst, den bilogarithmischen Gang. Bei der Essigsäure macht sich hier deutlich, wenn auch in schwächerem Masse, als bei den entsprechenden Glasversuchen die starke Zurückdrängung der Säurespaltung durch das entstehende essigsaure Natrium geltend. Die entsprechenden Toluolversuche zeigen ein ganz gleiches Bild (Fig. 14).

Vorgelegt als Versuchsflüssigkeit: 45 ccm H_2O, 5 ccm 1-norm. Säure. (*a* Schwefelsäure, *b* Salzsäure, *c* Essigsäure). Zugetropft: 1-norm. Kalilauge.

Zusatz ccm	E. K. Volt			Metaxylol
	a	*b*	*c*	
		Toluol		
0	0·000	0·000	0·000	0·000
4	—	0·039	0·036	0·010
4·5	0·023	0·087	0·062	0·020
4·7	0·034	0·116	0·082	0·040
4·9	0·081	0·158	0·099	0·084
5·0	**0·121**	**0·209**	**0·142**	**0·119**
5·1	0·188	**0·266**	**0·226**	**0·184**
5·3	0·238	0·326	0·287	0·239
5·5	0·246	0·369	0·311	0·286
6·0	0·248	0·401	0·319	0·358
10·0	0·248	0·418	0·372	0·368

Den vorstehenden Toluolversuchen *a*, *b* und *c* ist in der letzten Spalte ein Versuch mit Metaxylol hinzugefügt, bei welchem 45 ccm H_2O mit 5 ccm 1-norm. *HCl* vorgelegt waren und Kalilauge in gewohnter Weise zugetropft wurde. Alle diese Versuche sind mit der Anordnung

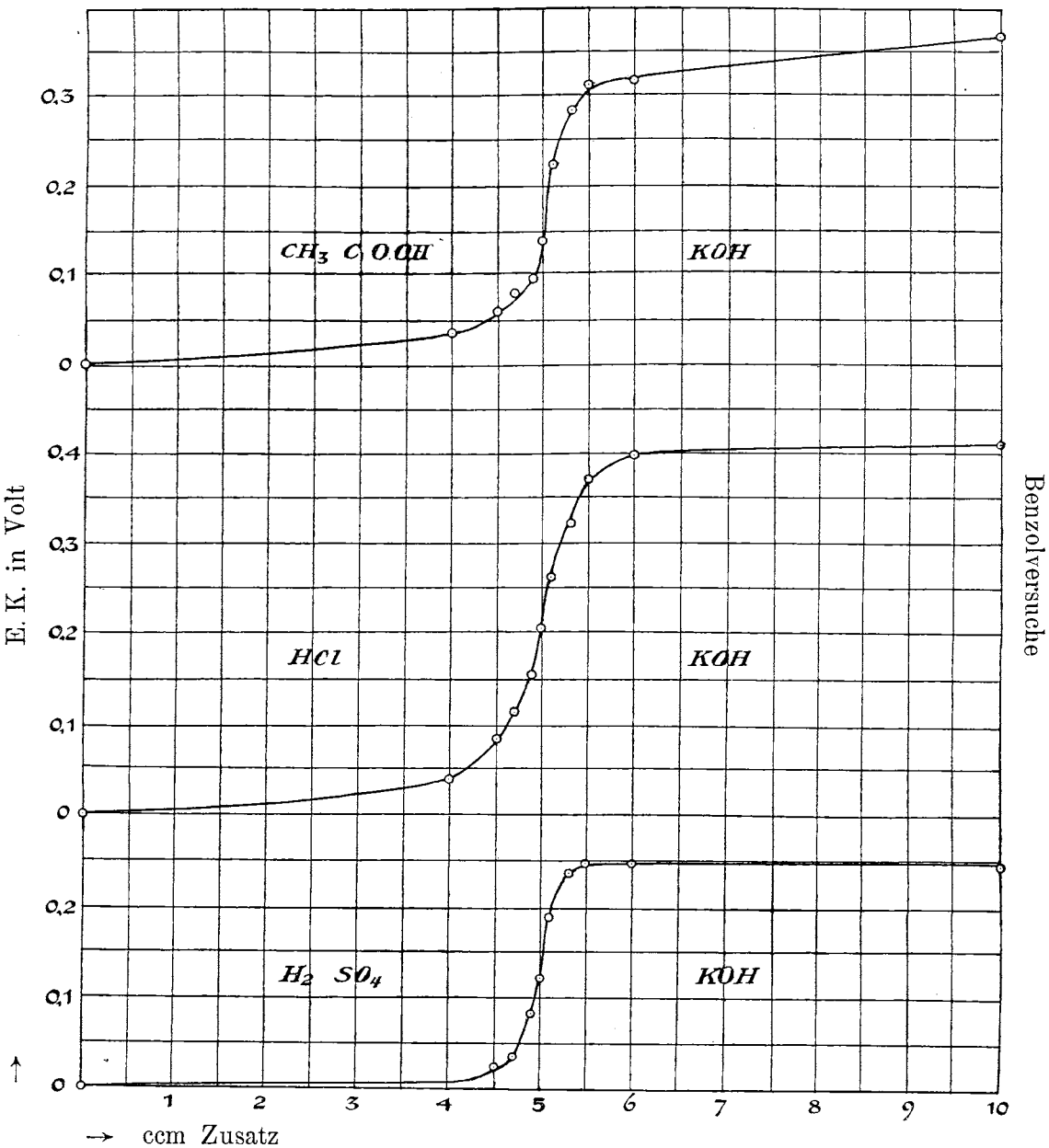


Fig. 13.

ausgeführt, die in Fig. 11 dargestellt ist. Die drei Toluolversuche sind auch in der graphischen Darstellung wiedergegeben.

Es sind gelegentlich bei den Versuchen Andeutungen für das Auftreten eines Maximums der Kraft, wie es in § 4 des theoretischen Teiles als möglich dargetan wurde, erhalten worden. Aber diese Andeutungen waren unsicher. Wir sehen deshalb von ihrer nähern Er-

örterung ab, und wir verzichten ebenso darauf, die Frage einer genauern Prüfung zu unterziehen, inwieweit eine Asymmetrie der Kurve zu beiden Seiten des neutralen Punktes bei den verschiedenen geprüften Fällen

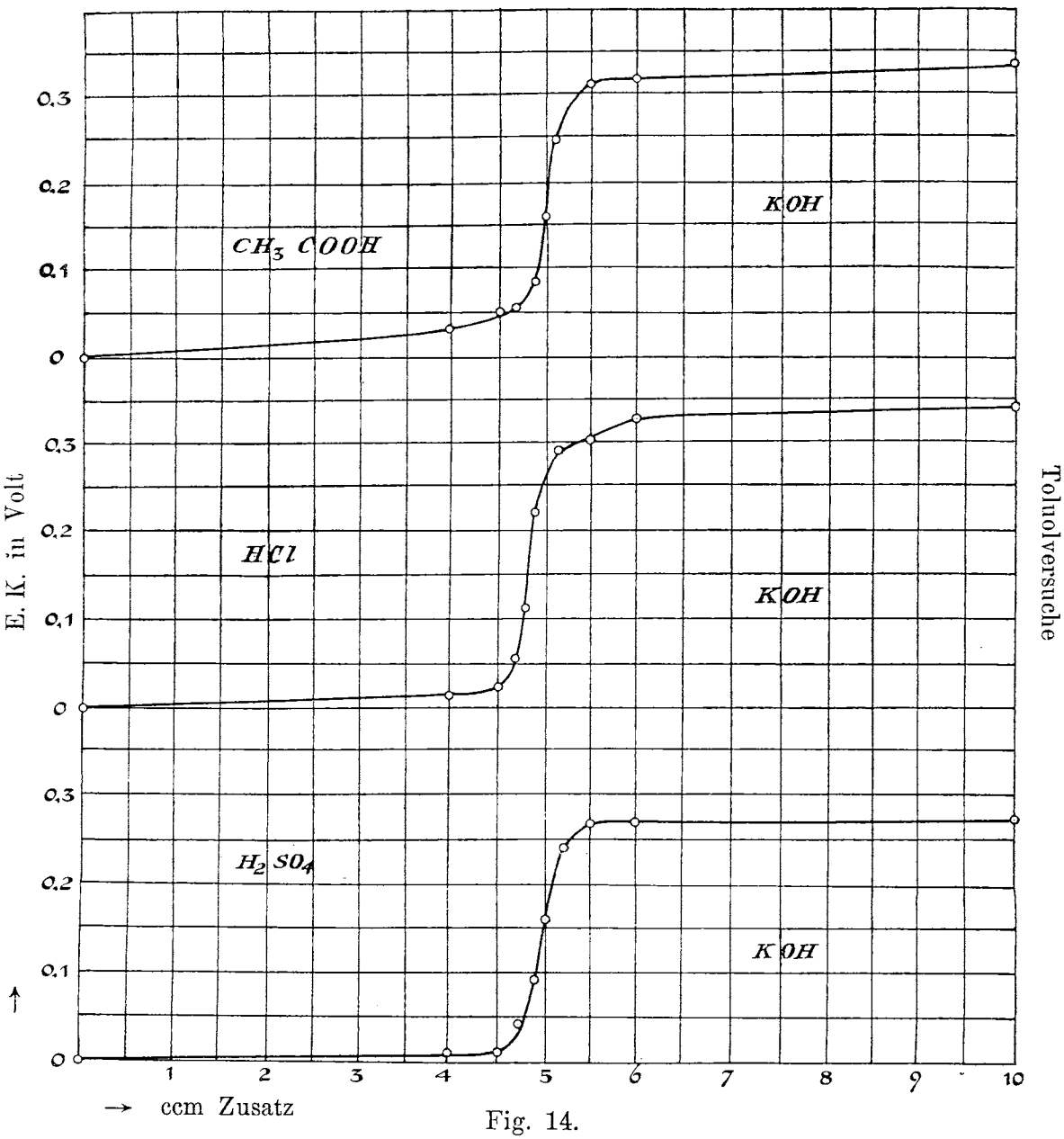


Fig. 14.

besteht. Eine solche Asymmetrie ist überall dort, wo die Kraft nicht den vollen Wert der Säurealkalikette erreicht, wie früher dargetan, prinzipiell möglich. Aber sie lässt sich nur nachweisen, wenn man hinsichtlich der Acidität und Alkalität in jedem Kurvenpunkte eine schärfere Kenntnis besitzt, als wir sie aus den zugetropften Mengen Säure und Lauge ableiten können.

Zusammenfassung.

In dieser Abhandlung wird die Theorie der Kräfte entwickelt, welche durch Säuren und Alkalien an den Grenzen elektrolytisch leitender Wasserphasen geweckt werden. Die Theorie wird an der Phasengrenze Glas—Wasser bei 20 und bei 90° und an der Phasengrenze Benzol—Wasser, Toluol—Wasser und Metaxylol—Wasser bei 20° geprüft. Die Prüfung ergab in allen Fällen die Bestätigung der theoretischen Gesetzmässigkeit, deren wesentliches Kennzeichen darin gelegen ist, dass die Phasengrenzkraft sich wie die Kraft an einer umkehrbaren Wasserstoff- oder Sauerstoffelektrode diesseits und jenseits des neutralen Punktes mit dem Logarithmus der Acidität, bzw. Alkalität verändert. Die Beobachtung der Phasengrenzkräfte ist im Falle des weichen Glases so bequem, dass man ein acidimetrisches Titrationsverfahren auf diese Kräfte begründen kann. Die physiologische Bedeutung der Erscheinungen wird erläutert. Besonders nahe gelegen scheint die Anwendung der gefundenen Tatsachen zur Deutung des Verhaltens des tierischen Muskels.