

Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen

(IX. Mitteilung)

Messung der elektromotorischen Kräfte von Silber-Silbernitratkonzentrationsketten in neun organischen Lösungsmitteln und Vergleich mit den aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Werten

Von

ROBERT MÜLLER, H. KUMPFMILLER, E. PINTER und B. v. SEEBACH

(Mit 9 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Oktober 1933)

Elektromotorische Messungen einzelner Konzentrationsketten in nichtwässrigen Lösungen wurden mehrfach vorgenommen. So von ABEGG und NEUSTADT¹, SACHANOV² u. a., doch ohne diese Untersuchungen auf eine größere Anzahl von verschiedenen Lösungsmitteln auszudehnen und die Gültigkeit der NERNSTSCHEM Theorie der Konzentrationsketten eingehender zu prüfen. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen haben wir nun Messungen von Silber-Silbernitratkonzentrationsketten in neun verschiedenen organischen Lösungsmitteln vorgenommen, die im folgenden mitgeteilt und mit den nach der NERNSTSCHEM Theorie berechneten Werten verglichen werden sollen.

Durchführung der Messungen.

Folgende Lösungsmittel wurden verwendet: Methylalkohol, Äthylalkohol, Isoamylalkohol, Azeton, Azetonitril, Benzonitril, Anilin, Pyridin und Chinolin.

Die Reinigung derselben erfolgte auf die gleiche Weise, wie der eine von uns³ anlässlich der Durchführung von Leitfähigkeits-

¹ Z. physikal. Chem. 69, 1909, S. 416.

² J. physic. Chem. 21, 1917, S. 169.

³ R. MÜLLER, F. GRIENGL und J. MOLLANG, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 83, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 83; R. MÜLLER, V. RASCHKA und M. WITTMANN, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 659, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 659.

messungen in solchen Lösungsmitteln in zwei früheren Mitteilungen beschrieben hat, bzw. es wurden damals teilweise die für Leitfähigkeitsmessungen hergestellten Lösungsmittel gleich für die Potentialmessungen in den Konzentrationsketten benützt. Auch die im folgenden zur Berechnung der elektromotorischen Kräfte benützten Leitfähigkeitswerte sind diesen beiden Arbeiten entnommen.

Zur Messung wurde eine Silberkette, bestehend aus zwei elektrolytisch versilberten Reinsilberstäben, die in verschiedenen konzentrierte Lösungen von AgNO_3 tauchten, verwendet.

Die Messung erfolgte praktisch derart, daß zwei Halbelementgefäße aus Glas, in der Art der Kalomelnormalelektroden, verwendet wurden. In das eine Halbelement wurde die konzentrierteste AgNO_3 -Lösung, die oftmals eine gesättigte Lösung war, gefüllt und während der ganzen Meßreihe als konstante Vergleichselektrode belassen, während im zweiten Halbelement die Lösung von Messung zu Messung verdünnt wurde, und zwar immer auf das Zehnfache.

Der Konzentrationsunterschied betrug also in der Kette immer eine oder ein Vielfaches einer Zehnerpotenz. Die beiden Halbelemente wurden durch Eintauchen in ein Schälchen mit der betreffenden nichtwässerigen AgNO_3 -Lösung zu einer Kette verbunden und die Messungen im Thermostaten bei 25° durchgeführt. Als Meßinstrument diente ein DOLEZALEK^{SCHES} Binantenelektrometer mit einer Empfindlichkeit von etwa 0.05 Volt pro Zentimeter.

Mögliche Fehlerquellen.

Fehlerquellen sind folgende zu berücksichtigen: Was die Reproduzierbarkeit der Messungen anbelangt, war diese im allgemeinen gut und bewegte sich innerhalb der Meßgenauigkeit der Meßanordnung bis in die dritte Dezimale.

Eine weitere Fehlerquelle liegt in der zeitlichen Veränderung der Lösungsmittel. Eine solche tritt mit der Zeit ein, wie sich durch Leitfähigkeitsmessungen leicht zeigen läßt. Doch haben solche Änderungen in kürzeren Zeiträumen auf das Potential keinen merklichen Einfluß gezeigt, mit Ausnahme bei Chinolin, das mit der Zeit merklich verschiedene Werte lieferte. Bei allen Versuchen wurden daher frisch destillierte Lösungsmittel verwendet. Auch die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft könnte Änderungen herbeiführen. Es zeigte sich aber, daß die E. M. K. gegen Spuren von Wasser unempfindlich ist, ja, daß beim hygroskopischen

schen Pyridin selbst bei absichtlichem Wasserzusatz keine größeren Potentialänderungen eintreten.

Weitere Fehlerquellen sind in möglichen Reaktionen zwischen Lösungsmittel und gelöstem AgNO_3 gelegen.

Ziemlich unkontrollierbar bleibt die mögliche Bildung von Komplexionen mit dem Lösungsmittel, doch sind in diesem Falle auch Unregelmäßigkeiten in der Leitfähigkeitskurve zu erwarten.

Schließlich ist die Neigung organischer Lösungsmittel, auf das gelöste AgNO_3 reduzierend zu wirken, nicht außer acht zu lassen. Bei längerem Stehen tritt eine solche Reduktion unter Abscheidung von metallischem Ag bei einer Reihe von Lösungsmitteln ein, doch meist so langsam, daß bei raschem Arbeiten keine wesentliche Störung zu befürchten ist. Im besonderen soll auf diesen Punkt bei der Besprechung im einzelnen hingewiesen werden.

Ergebnis der Messungen.

In den folgenden Tabellen sind die Meßergebnisse wiedergegeben. Meist wurde bei der Verdünnung von der gesättigten Lösung ausgegangen. Die einzelnen Meßreihen wurden mindestens dreimal, meist aber öfter wiederholt, wiedergegeben sind hier aber nur Meßreihen, deren Zahlen sich mindestens in der dritten Dezimale unterscheiden.

Alle angegebenen Daten gelten für eine Versuchstemperatur von 25°C .

Es bedeutet: c_1 die Salzkonzentration in der konzentrierteren Lösung der Konzentrationskette, c_2 ist immer gleich $0.1 c_1$, ist daher in den Tabellen nicht angegeben, und ε die gemessenen Spannungen in Volt.

1. Methylalkohol CH_3OH .			2. Äthylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.		
c_1 ($c_2 = 0.1 c_1$)	ε		c_1	ε	
0.1667	0.082	0.079	0.99	0.043	0.047
0.01667	0.07	0.068	0.099	0.070	0.075
0.0 ₂ 1667	0.07	0.067	0.0 ₂ 99	0.060	0.063
0.0 ₃ 1667	0.01	—	0.0 ₃ 99	0.054	0.055
			0.0 ₄ 99	0.050	—

3. Isoamylalkohol $C_5H_{11}OH$.

c_1	ε	c_1	ε
0·032	0·135	0·1058	0·1134
0·0 ₂ 32	0·06	0·0588	0·0507
0·0 ₃ 32	0·091	0·1051	0·1086
0·0 ₄ 32	—	0·1002	0·0985
0·0 ₅ 32	—	0·0866	0·0989

4. Azeton $(CH_3)_2CO$.

c_1	ε	ε
0·0287	0·21	0·0212
0·0 ₂ 287	0·0527	0·0541
0·0 ₃ 287	0·077	0·076
0·0 ₄ 287	0·043	0·041
0·0 ₅ 287	0·029	0·034
0·0 ₆ 287	0·030	0·0135
0·0 ₇ 287	0·008	0·0165 (schwankend)

5. Azetonitril CH_3CN .

c_1	ε	ε
1	0·037	0·037
0·1	0·044	0·046
0·01	0·044	0·045
0·0 ₂ 1	0·055	0·036
0·0 ₃ 1	0·027	—

6. Benzonitril C_6H_5CN .

c_1	ε	ε
0·906	0·032	0·038
0·0906	0·036	0·037
0·0 ₂ 906	0·037	0·040
0·0 ₃ 906	0·026	0·029
0·0 ₄ 906	0·011	0·018
0·0 ₅ 906	0·003	—

7. Anilin $C_6H_5NH_2$.

c_1	ε	ε
1·09	0·0392	—
0·109	0·0545	0·0525
0·0109	0·05	0·051
0·0 ₂ 109	0·0415	0·04
0·0 ₃ 109	(nicht mehr meßbar)	—

8. Pyridin C_5H_5N .Pyridin mit 5% H_2O .

c_1	ε	ε	ε	ε	
1	0·0442	0·0441	0·0427	0·0469	0·0454
0·1	0·0421	0·042	0·0406	0·0456	0·0545
0·01	0·04005	0·04265	0·0512	0·05277	0·0521
0·001	0·05035	0·04945	0·0489	0·0624	0·0783
0·0 ₂ 1	—	0·0631	0·064	0·068	0·0568
0·0 ₄ 1	—	0·055	0·0655	—	—

9. Chinolin C_8H_7N .

c_1	ε	ε	ε
0·329	0·039	0·037	0·039
0·0329	0·05	0·052	0·055
0·0 ₂ 329	0·044	0·0435	0·046
0·0 ₃ 329	0·040	0·0395	0·044
0·0 ₄ 329	0·063	0·051	0·05
0·0 ₅ 329	0·062	0·062	0·0622
0·0 ₆ 329	0·061	0·059	0·06
0·0 ₇ 329	0·061	0·06	0·061

Vergleich der gemessenen Werte mit den nach der NERNSTSCHEN Theorie berechneten Werten.

Nach der NERNSTSCHEN Theorie ist die Potentialdifferenz ε einer Konzentrationskette bei 25° C

$$\varepsilon = 0.0591 \log \frac{c_1 \cdot \alpha_1}{c_2 \cdot \alpha_2}$$

worin c_1 und c_2 die Salzkonzentrationen in den beiden verschieden konzentrierten Lösungen, und α die Dissoziationsgrade derselben bedeuten.

Zur Berechnung der vorliegenden Konzentrationsketten haben wir die Daten aus zwei früheren Mitteilungen über Bestimmung der molaren Leitfähigkeit entsprechender Lösungen⁴ entnommen.

Es führt selbstverständlich zu demselben Ergebnis, wenn man im obigen Ausdruck statt des Verhältnisses der Ionenkonzentrationen das Verhältnis der gemessenen molaren Leitfähigkeiten $\frac{\Lambda_1}{\Lambda_2}$ einsetzt, trotzdem wurden der Übersichtlichkeit wegen auch die „Dissoziationsgrade“ α nach der Gleichung $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ berechnet und in die Tabelle aufgenommen.

In den folgenden Tabellen sind die berechneten und gemessenen Werte der Spannung ε ber. und ε gef. nebeneinander gestellt. Von den früher S. 319 f. mitgeteilten Meßreihen sind hier die sich daraus ergebenden Mittelwerte eingesetzt, ebenso wurde der einheitlichen Darstellung wegen durch graphische Interpolation aus den Figuren 1 bis 9 alle Tabellen so umgestaltet, daß die Salzkonzentrationsunterschiede aller Lösungen immer ganze Zehnerpotenzen betragen.

Es bedeutet: v die Verdünnung in Litern, Λ_v die molaren Leitfähigkeiten und α die Dissoziationsgrade.

Außerdem ist die Dielektrizitätskonstante (DK) des Lösungsmittels, die Eigenleitfähigkeit κ als Kriterium für dessen Reinheit und die Grenzleitfähigkeit des AgNO_3 im betreffenden Lösungsmittel bei 25° C angegeben. Zum besseren Vergleich der berechneten und gemessenen Werte sind die Ergebnisse in den Figuren 1 bis 9 auch graphisch dargestellt, indem als Abszisse die Verdünnung v der verdünnteren Lösung der jeweiligen Konzentrations-

⁴ R. MÜLLER, F. GRIENGL und J. MOLLANG, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 83, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 83; R. MÜLLER, V. RASCHKA und M. WITTMANN, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 659, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 659.

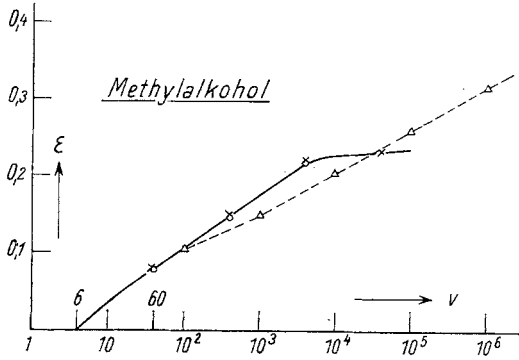


Fig. 1.

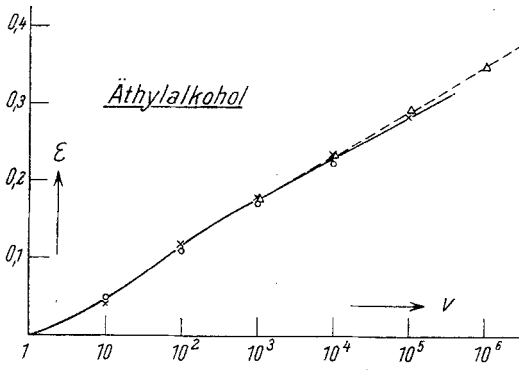


Fig. 2.

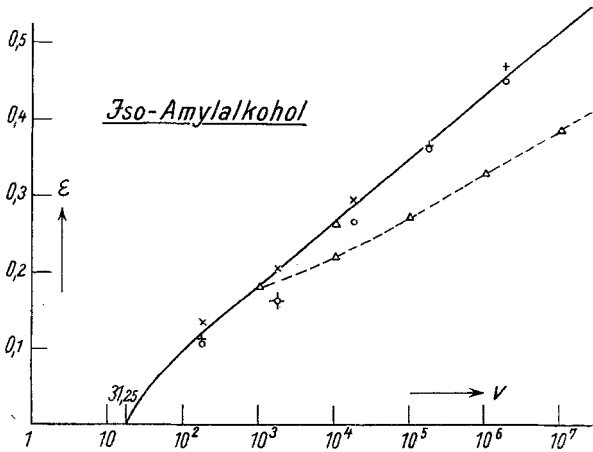


Fig. 3.

kette, als Ordinate die gemessene bzw. berechnete Spannung in Volt aufgetragen wurde. (Die Punkte $\bigcirc \times +$ der voll ausgezogenen Kurve bedeuten gemessene Werte der einzelnen Meßreihen, die Punkt Δ der gestrichelten Kurve die berechneten Werte.)

Die Kurven müssen dann ihren Ursprung in der Abszisse bei den konzentriertesten Lösungen, die verwendet wurden (das sind meistens gesättigte Lösungen), haben. Da die berechneten Potentialunterschiede wegen des Fehlens von Leitfähigkeitsmessungen an ganz konzentrierten Lösungen für solche Lösungen nicht angegeben werden können, wurde der Ursprung der berechneten Kurven willkürlich mit dem vorhergehenden gemessenen Wert gleichgesetzt, so daß alle berechneten Kurven deshalb mindestens in einem Punkt, dem Ursprung, mit der Kurve der gemessenen Werte automatisch zusammenfallen.

1. Methylalkohol CH_3OH .

($DK = 32.5$, $\kappa = 1.638 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm, $\text{AgNO}_3 \Lambda_\infty = 107$.)

v	Λ_v	α	ε ber.	ε gef.
10	—	—	—	—
10^2	55.8	0.5215	—	0.07
10^3	84.5	0.79	0.0485	0.07
10^4	100	0.934	0.055	0.05
10^5	105	0.982	0.058	0.01
10^6	107	~ 1	0.059	—

2. Äthylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

($DK = 22$, $\kappa = 3.915 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm, $\text{AgNO}_3 \Lambda_\infty = 64$.)

v	Λ_v	α	ε ber.	ε gef.
1	—	—	—	—
10	—	—	—	0.046
100	—	—	—	0.075
1.000	51.114	0.798	—	0.06
10.000	59.5	0.93	0.055	0.052
100.000	62.45	0.977	0.058	0.055
1,000.000	63.4	0.992	0.0588	—

3. Isoamylalkohol $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

($DK = 5.4$, $\kappa = 1.237 \cdot 10^{-7}$, $\text{AgNO}_3 \Lambda_\infty = 7.5$.)

v	Λ_v	α	ε ber.	ε gef.
10	—	—	—	—
10^2	—	—	—	—
10^3	~ 2.4	0.32	—	0.08
10^4	5.4	0.72	0.0383	0.085
10^5	6.75	0.9	0.0543	0.085
10^6	7.25	0.966	0.057	0.084
10^7	7.45	0.9945	0.0583	0.08

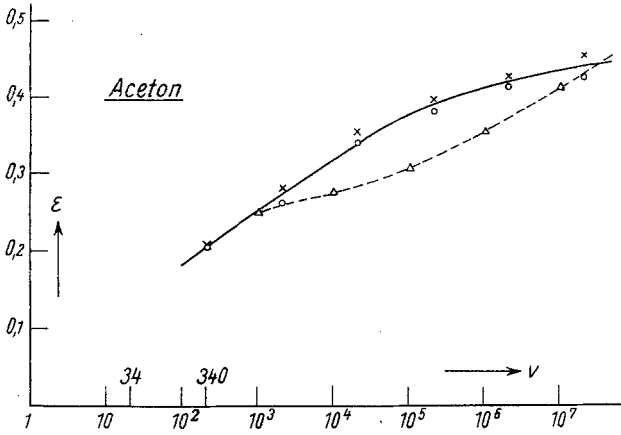


Fig. 4.

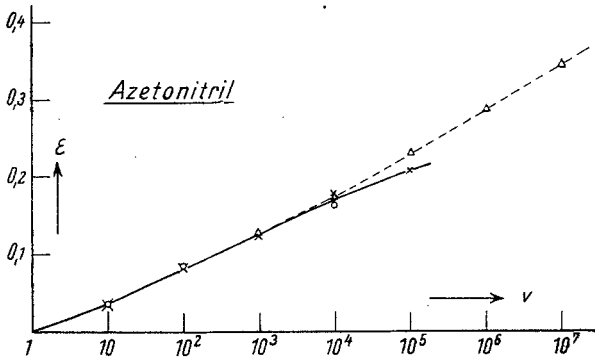


Fig. 5.

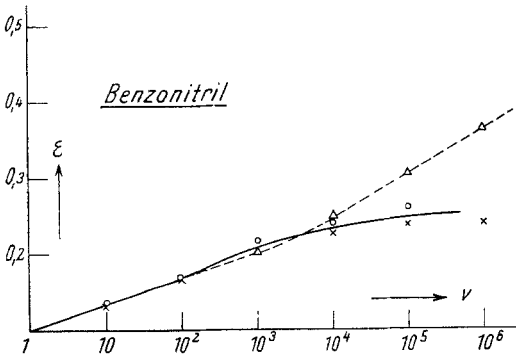


Fig. 6.

4. Azeton ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$. $(DK = 20.7, \kappa = 7.72 \cdot 10^{-7}, \text{AgNO}_3 \Lambda_\infty = 320.)$

v	Λ_v	α	ε ber.	ε gef.
10^2	—	—	—	—
10^3	21.72	0.068	—	~ 0.07
10^4	75.6	0.234	0.0265	0.066
10^5	220	0.688	0.0315	0.06
10^6	310	0.97	0.0503	0.038
10^7	320	~ 1	0.0585	0.025

5. Azetonitril CH_3CN . $(DK = 35.8, \kappa = 2.2 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm, $\text{AgNO}_3 \Lambda_\infty = 280.)$

v	Λ_v	α	ε ber.	ε gef.
1	—	—	—	—
10	—	—	—	0.037
10^2	—	—	—	0.045
10^3	174	0.621	—	0.0445
10^4	247	0.883	0.0502	0.045
10^5	267	0.954	0.0572	0.04
10^6	280	~ 1	0.0578	—
10^7	280	1	0.0591	—

6. Benzonitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. $(DK = 26, \kappa = 5.187 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm, $\text{AgNO}_3 \Lambda_\infty = 41.)$

v	Λ_v	α	ε ber.	ε gef.
1	—	—	—	—
10	—	—	—	—
10^2	7.5	0.183	—	—
10^3	23.4	0.571	0.033	0.035
10^4	35.5	0.866	0.0485	0.038
10^5	39.5	0.963	0.0565	0.04
10^6	41	~ 1	0.0582	0.026

7. Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. $(DK = 7.14, \kappa = 2.194 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm, $\text{AgNO}_3 \Lambda_\infty = 2.4.)$

v	Λ_v	α	ε ber.	ε gef.
1	—	—	—	—
10	—	—	—	0.04
10^2	—	—	—	0.055
10^3	—	—	—	0.055
10^4	1.85	0.771	—	0.042
10^5	2.2	0.841	0.057	nicht mehr meßbar
10^6	2.33	0.945	0.056	
10^7	~ 2.4	~ 1	0.0578	

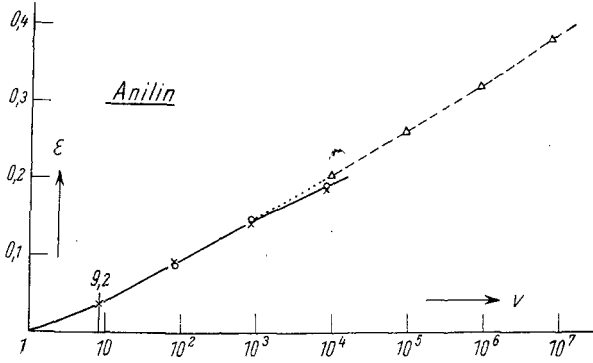


Fig. 7.

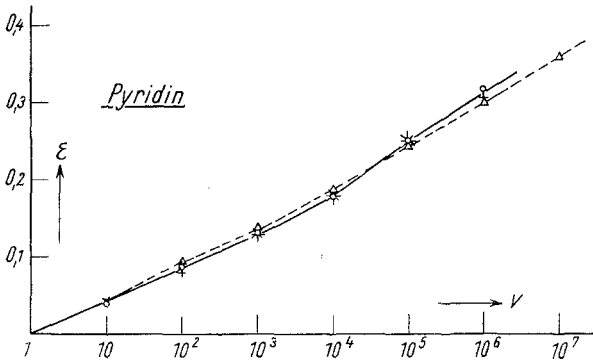


Fig. 8.

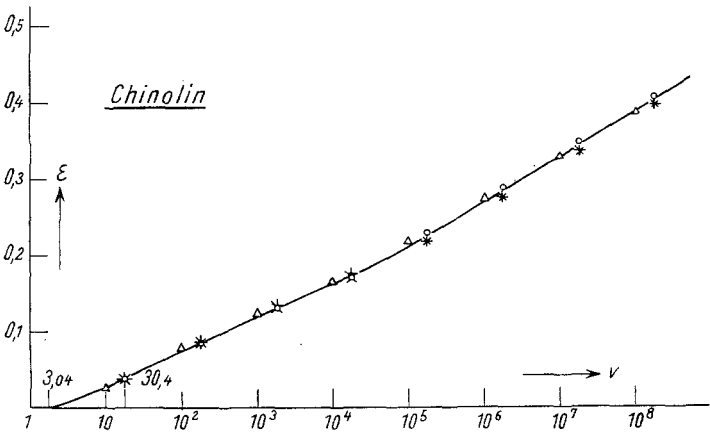


Fig. 9.

8. Pyridin C_5H_5N .(DK = 12·4, $\kappa = 1\cdot616\cdot10^{-7}$ rez. Ohm, $AgNO_3 \Delta_\infty = 75\cdot9$.)

v	Δv	α	ε ber.	ε gef.
1	—	—	—	—
10	22·4	0·2955	—	0·044
10 ²	30·5	0·402	0·051	0·042
10 ³	49·5	0·653	0·0465	0·045
10 ⁴	67	0·884	0·0513	0·0496
10 ⁵	74	0·975	0·0566	0·064
10 ⁶	75	0·989	0·0583	0·0655
10 ⁷	75·9	~1	0·059	

9. Chinolin C_9H_7N .(DK = 8·9, $\kappa = 3\cdot0\cdot10^{-7}$ rez. Ohm, $AgNO_3 \Delta_\infty = 12\cdot2$.)

v	Δv	α	ε ber.	ε gef.
3·04	—	—	—	—
10	2·05	0·168	—	0·026
10 ²	2·75	0·2263	0·052	0·05
10 ³	4·75	0·3894	0·045	0·045
10 ⁴	9·2	0·754	0·042	0·045
10 ⁵	11·1	0·910	0·0543	0·05
10 ⁶	12·1	0·992	0·057	0·058
10 ⁷	12·1	~1	0·059	0·058
10 ⁸	12·2	~1	0·0591	0·06

Im einzelnen zeigt sich folgendes:

Methylalkohol.

Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Kurve ist schlecht, die gemessene Kurve steigt zunächst bis zu einer Verdünnung von 10³ bis 10⁴ zu rasch an, um dann plötzlich abzuflachen. Hier dürfte die Ursache wohl in der starken reduzierenden Wirkung des Methylalkohols auf das $AgNO_3$ zu suchen sein, da solche Lösungen durch Silberabscheidung in der Kälte bald, in der Hitze sofort schwarz werden.

Äthylalkohol.

Die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten ist hier ausgezeichnet, nur bei hohen Verdünnungen zeigt sich ein geringes Zurückbleiben der gemessenen Werte, eine Erscheinung, die übrigens bei den meisten Versuchsreihen beobachtet wurde und jedenfalls auf eine verhältnismäßige Erhöhung der Ag-Konzentration in der unmittelbaren Umgebung der Ag-Elektrode durch spurenweise Auflösung von Silber in den sehr verdünnten Lösungen während des Versuches zurückzuführen sein dürfte.

Isoamylalkohol.

Von allen Versuchsreihen ist hier die Übereinstimmung am schlechtesten. Die Kurve der gemessenen Werte zeigt einen ungleich rascheren Anstieg als die der berechneten. Eine sichtbare Reduktion des AgNO_3 findet in solchen Lösungen nicht statt, ebensowenig eine merkliche Änderung der Leitfähigkeit. Die starken Abweichungen dürften wohl auf Bildung von Komplexionen des Silbers mit dem Lösungsmittel zurückzuführen sein.

Azeton.

Ähnliche, aber schwächere Unstimmigkeiten finden sich beim Azeton, auch hier dürfte Komplexbildung die Ursache der Abweichungen sein.

Azetonitril, Benzonitril, Anilin.

In diesen Lösungsmitteln ist die Übereinstimmung gut, abgesehen von einem mehr oder minder starken Zurückbleiben der gemessenen Werte bei höheren Verdünnungen, einer Erscheinung, die wohl auf eine lokalaktive Auflösung von Silberspuren in der Nähe der Elektrode der verdünnten Lösung zurückzuführen ist.

Pyridin, Chinolin.

In diesen Lösungsmitteln ist die Übereinstimmung eine vorzügliche, besonders im Chinolin eine denkbar gute.

Bei Pyridin ist die stark hygroskopische Natur dieses Lösungsmittels vielleicht an geringen Abweichungen schuld, im übrigen zeigt die früher mitgeteilte Meßreihe, daß auch ein absichtlicher Zusatz von Wasser bis zu 5% keine erhebliche Wirkung auf das Potential hat.

Zusammenfassung.

Der Vergleich der mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen berechneten Werte für die Potentialdifferenz von Silberkonzentrationsketten mit den Messungen ergibt bei neun verschiedenen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von dreien eine gute, zum Teil vorzügliche Übereinstimmung, so daß auch für nicht-wässrige Lösungen mit Lösungsmitteln recht verschiedener Natur und *DK* die Anwendbarkeit der NERNSTSCHE^N Theorie der galvanischen Ketten angenommen werden darf.

Die Versuche in dieser Richtung werden noch an weiteren Lösungsmitteln fortgeführt.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch eine Zuwendung der Akademie der Wissenschaften in Wien aus der Zach-Stiftung wesentlich gefördert, wofür die Verfasser herzlich danken.