

tung also entgegengesetzt derjenigen des Konzentrationsstromes ist. Nernst<sup>1)</sup> hat die Werte der von der Vermischung der sich berührenden Flüssigkeiten herrührenden Potentialdifferenzen bei der Kombination:

Wasserstoffelektrode | Säure-Salz-Alkali | Wasserstoffelektrode  
nach der Planckschen Formel<sup>2)</sup> berechnet und gefunden für

Normal-Salzsäure |  $\frac{1}{2}$ -normal-Chlornatrium — 0.0392 Volt

$\frac{1}{2}$  Norm.-Chlornatrium | Normal-Natronlauge — 0.0262 „ .

Bei meinen Versuchen wird der Wert nie erreicht, sondern mag im höchsten Falle 0.05 — 0.06 Volt betragen.

Die Gründe, aus welchen im folgenden auch diese Potentiale nicht in Rücksicht gezogen wurden, sind die folgenden.

1. Es kommt hier nicht auf die absoluten Werte der Potentialdifferenzen, sondern nur auf die Unterschiede an.

2. Es ist nicht möglich, den Wert der Diffusionsspannung in jedem Momente der Titration auch nur einigermaßen genau zu ermitteln. Eine annähernd genaue Rechnung ist nicht ohne einen unverhältnismässig grossen Aufwand von Zeit zu führen und aus dem vorher genannten Grunde unterblieben.

3. Massgebend ist ferner der Umstand, dass, so lange die in Bezug auf  $H$ -Ionen verdünnte Lösung noch sauer reagiert, auch hier die Wasserstoffionen in die Salzlösung diffundieren und daher eine positive Ladung bewirken werden. Dadurch wird besonders am Anfange der Titration die Spannung: Säure-Salz nahezu aufgehoben oder doch vermindert, so dass in der Nähe des Neutralisationspunktes nur der Potentialsprung Säure-Salz in Rechnung zu ziehen sein würde. In dem Masse als die Konzentration der  $OH$ -Ionen zunimmt, wird der Fehler vergrössert, indem diese in die Salzlösung diffundieren und dieselbe negativ laden.

In der That habe ich diese Vorgänge beobachten können. Färbte ich die schwach alkalisch gemachte Salzlösung im Heber durch Zusatz von etwas Phenolphthalein rot, so trat, bald nachdem der Heber in die Bechergläser getaucht worden war, von beiden Seiten ausgehend, Entfärbung ein, während später in dem mit der basischen Lösung in Berührung stehenden Schenkel die rote Farbe wieder auftrat.

Die von Worm Müller<sup>3)</sup>, welcher schon mit Säure-Alkali-Ketten arbeitete, gemachte Beobachtung, dass durch Anwendung von Blase eine

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 155 (1894).

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 40, 560 (1890).

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 140, 114 (1870).