

# Elektrische und thermische Eigenschaften von Salzlösungen.

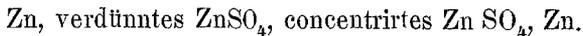
Von Dr. James Moser.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1885.)

## 1. Neue Methode zur Bestimmung der Überföhrungszahl.

Der Abschluss des akademischen Jahres ist der Anlass, dass ich mich beehre, der hohen Akademie über den Stand meiner Arbeiten in Herrn Professor Loschmidt's physikalisch-chemischem Universitäts-Laboratorium zu berichten.

Im Jahre 1877, als ich in Berlin diese Untersuchungen begann, waren daselbst unbekannt die reinen Concentrationsströme, d. h. Ströme ohne chemische Differenzen nach dem Schema:



Obwohl schon Buchholz 1804 solche Ströme beobachtet hatte, musste ich dennoch dort sie damals neu auffinden. Es lag mir nämlich daran, einen galvanischen Strom herzustellen, bei welchem alle chemischen Ursachen eliminirt und nur die physikalischen beibehalten waren. Durch meine Untersuchungen und Messungen lernte Herr von Helmholtz diese Ströme kennen. Er hatte die Güte, meine Mittheilung hierüber, die ich schon September 1877 der Naturforscher Versammlung in München gemacht hatte, auch am 8. November 1877 der Berliner Akademie vorzulegen und meinen Beobachtungen ein solches Interesse zuzuwenden, dass er für ihre Erklärung eine Theorie ausarbeitete, die er einige Wochen nach meiner ersten Mittheilung gleichfalls der Berliner Akademie übergab, am 26. November 1877.

Diese Theorie nenne ich Theorie Nr. I.

Sie stellt eine Beziehung her zwischen

1. den von mir beobachteten elektromotorischen Kräften,

2. den Dampfspannungen der betreffenden Salzlösungen,
3. den Überführungs-Zahlen der Ionen,

so dass wenn zwei dieser drei Grössen beobachtet sind, die dritte berechnet werden kann.

Es lag mir also damals Ende 1877 die Frage vor, ob diese Theorie richtig ist. Ich wollte sie beantworten und hatte zu dem Zwecke die noch unbekanntenen Dampfspannungen der in Betracht kommenden Salzlösungen bei 20° C. zu ermitteln. Ich musste einen besonderen Apparat zur Messung derselben construiren. Das Resultat war, dass die Theorie Nr. I in der That geeignet erschien, die von mir zuvor experimentell gefundenen Ströme zu erklären.

Herr von Helmholtz hatte wiederum die Güte 1878, die Beschreibung des Apparats und das Resultat der Messungen der Berliner Akademie vorzulegen. Er ging in seinem Interesse für diese elektromotorischen Kräfte noch weiter und entwarf 1882 eine neue Theorie, Theorie Nr. II.

Bei dieser ist durch Anwendung von Ketten mit Quecksilbersalz die Überführung experimentell eliminirt und nur noch eine Beziehung hergestellt zwischen

1. den durch Concentrations-Unterschiede bedingten e. m. Kräften und
2. den Dampf-Spannungen.

Herr von Helmholtz bestimmte durch eine Beobachtungsreihe eine elektromotorische Kraft und fand den experimentell ermittelten Werth in Übereinstimmung mit demjenigen, welchen er aus den von mir gemessenen Dampfspannungen berechnet hatte.

Neuerdings, in Wien, habe ich mir die Frage vorgelegt:

Sind beide Theorien des Herrn von Helmholtz richtig?  
Sind sie beide mit einander verträglich?

Als ich die Voraussetzung machte, dass beide richtig seien, ergab sich mir als theoretische Folgerung, die Überführungszahl als der Quotient zweier elektromotorischer Kräfte, Theoretisch müsste sein die Überführungszahl =  $\frac{\text{Kraft mit Überführung.}}{\text{Kraft ohne Überführung.}}$

Mit der Ausarbeitung einer umfassenden Reihe von Messungen an Concentrations-Strömen schon seit Ende vorigen Jahres wiederum beschäftigt, will ich heute nur zwei Zahlen mittheilen.

## Zink-Chlorid.

Zwei Lösungen,  $\text{ZnCl}_2 + 100\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnCl}_2 + 750\text{H}_2\text{O}$ ,  
ergaben in der gewöhnlichen Concentrations-Kette für

die Kraft mit Überführung = 0·0365 Daniell.

Wurde mit der einen und mit der andern der beiden  
Lösungen je ein Calomel-Element gebildet und diese beiden  
Elemente einander opponirt, so fand ich

die Kraft ohne Überführung = 0·0516 Daniell.

Nach der Theorie ist die Überführungszahl der Quotient  
beider Zahlen

$$0\cdot71.$$

Das stimmt sehr gut mit Herrn Hittorf's Angabe, welcher  
in verdünnten Zinkchlorid Lösungen

$$0\cdot70$$

beobachtete.

---

 Zink-Sulfat.

Zwischen zwei Lösungen,  $\text{ZnSO}_4 + 100\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnSO}_4 +$   
 $800\text{H}_2\text{O}$  fand ich

die Kraft mit Überführung = 0·0146 Daniell

und unter Anwendung zweier Elemente, die analog den oben  
erwähnten Mercurosulfat enthielten.

die Kraft ohne Überführung = 0·0227 Daniell.

Demnach ist die Überführungszahl theoretisch

$$0\cdot64;$$

während Herr Hittorf in verdünnten Lösungen

$$0\cdot636$$

beobachtete und Herr F. Kohlrausch

$$0\cdot65$$

angibt. Auch hier ist also sehr gute Übereinstimmung vorhanden.

Somit ist

1. eine neue Methode zur Bestimmung der Überföhrungszahl gegeben,
2. die Richtigkeit der ersten,
3. ebenso der zweiten Theorie des Herrn von Helmholtz und die Verträglichkeit beider experimentell nachgewiesen.

## 2. Die Elektroneutralität von Salzlösungen.

Schaltet man zwischen zwei Zinkelektroden eine Zink-Chlorid- und eine Sulfat-Lösung, welche durch einen Heber, gefüllt mit einer derselben, verbunden sind, so entsteht im Allgemeinen ein Strom.

Allein, wenn eine Sulfat-Lösung gegeben ist, so konnte ich immer die Concentration der Chloridlösung so wählen, dass Stromlosigkeit eintrat.

Fügte ich jetzt ein Minimum von Wasser zur einen oder der andern Lösung, so entstand ein Strom. Und zwar: setzte ich das Wasser zum Sulfat, so löste sich Zink von der Elektrode im Sulfat und schied sich ab aus dem Chlorid.

Wurde das Chlorid verdünnt, so trat die umgekehrte Stromesrichtung ein.

Das Sulfat kann ebenso auch durch das Nitrat im elektrischen Gleichgewicht gehalten werden.

Ebenso auch Chlorid und Nitrat mit einander.

## 3. Ein Gegensatz zwischen thermischer und elektrischer Wirkung.

Von theoretischer Wichtigkeit ist der experimentelle Nachweis, dass die elektromotorischen Kräfte der Concentrationsströme nicht den Wärmewirkungen beim Verdünnen entsprechen.

Dieser Nachweis kann leicht mit Hilfe des Bleinitrats geführt werden.

Denn während nach meinen Beobachtungen das elektrische Verhalten seiner Lösungen sich dem des Zinksulfats und Chlorids anschliesst, ist das thermische Verhalten nach Herrn Julius Thomsen's Beobachtungen entgegengesetzt. Beim Verdünnen der Zinksalze trat Erwärmung, beim Verdünnen des Bleinitrats Abkühlung ein. Trotz dieses thermischen Gegensatzes sind, wie gesagt, die elektrischen Concentrations-Ströme dem Sinne nach in Übereinstimmung.

Ich hoffe Beobachtungsreihen bald ausführlich mittheilen zu können, möchte aber heute schon den Verfassern der Lehrbücher, Herrn Gustav Wiedemann und Herrn Lothar Meyer, die Bitte andeuten, in künftigen Auflagen das Datum meiner Publicationen berücksichtigen zu wollen.

Diese Bitte hat nicht nur persönliche, sondern auch sachliche Wichtigkeit, denn es ist nicht allein die Aufeinanderfolge verschiedener Experimente, als vielmehr die von Experiment und Theorie klar zu stellen.

Wien, 16. Juli 1885.

Prof. Loschmidt's Phys.-chem. Univ.-Laboratorium.

---