

so dass sich die Constante des Salzes als Summe der beiden Ionenconstanten darstellen würde.

Das nächste Ziel ist also, den Reactions-Strom durch eine Constante zu charakterisiren. Die vergleichenden Messungen der elektromotorischen Kräfte, welche zuerst ich an Concentrations-Strömen gemacht und veröffentlicht hatte, wie auch die Theorie I, welche Herr v. Helmholtz daran angeschlossen hat, zeigen, dass für ein und dasselbe Salz die elektromotorische Kraft des Stromes nicht von der absoluten Grösse der Verdünnung, sondern nur von dem Verhältniss der Verdünnungen der Lösungen an der Kathode und Anode abhängt. Bleibt dieses Verhältniss constant so ist es auch innerhalb gewisser Grenzen die elektromotorische Kraft. Das Einfachste ist, die Lösung an der Anode doppelt so stark zu verdünnen, als an der Kathode. Ich beobachtete also den Strom zwischen zwei Lösungen, welche Einen Theil desselben Salzes enthielten in:

an der Anode:	an der Kathode:
2 Liter	1 Liter
4 „	2 „
8 „	4 „
allgemein	
2n Liter	n Liter

und bekam so allemal dieselbe elektromotorische Kraft. Diese constante elektromotorische Kraft zwischen einfacher und doppelter Verdünnung nenne ich elektromotorische Verdünnungs-Constante des Salzes. Diese Constante ist geeignet, den Reactions-Strom gegen die Wanderung der Ionen für das betreffende Salz zu charakterisiren.

Wie erwähnt, tritt diese Constanz nur ein innerhalb gewisser Grenzen, denn zwischen concentrirteren Lösungen einfachen und doppelten Salzgehaltes wird die elektromotorische Kraft grösser, als die Verdünnungs-Constante und für äusserst verdünnte Lösungen sind keine constanten Beobachtungsergebnisse zu erzielen.

Als ich so die Verdünnungs-Constante für möglichst viele Salze experimentell bestimmen wollte, zeigten sich in deren Auswahl mehr Schwierigkeiten, als ich erwartete. Denn es müssen

nicht nur die Elektroden gleich sein und bleiben, es dürfen auch die Lösungen sich nicht zersetzen und es darf ferner keine directe chemische Einwirkung der Lösung auf die Elektroden stattfinden. Sehr viel schwieriger und noch enger begrenzt wird die Auswahl der Lösungen, wenn nicht nur diese Bedingungen zu erfüllen sind; sondern wenn die Verdünnungs-Constanten verschiedener Salze zu dienen haben als Grundlage für weitere Schlüsse, namentlich zur Beantwortung der zweiten Frage nach den Constanten für die Ionen. Dann ist es wünschenswerth, für die verschiedenen Salze solche Verdünnungs-Constanten zu erhalten, dass sie möglichst grosse und von einander stark abweichende Werthe besitzen. Um concrete Beispiele anzuführen, so gelang es selbst bei Nickelsalzen mir nicht, die Verdünnungs-Constante zu bestimmen, und die einander entsprechenden Kupfer- und Zinksalze gaben bei Vorversuchen so nahe an einander liegende Werthe, dass sich nicht sagen liess, ob diese Werthe identisch seien oder im Verhältniss der Atomgewichte stehen.

Ein gutes Resultat lieferten aber vier Salze, Nitrat und Acetat des Bleies und des Zinks. Zunächst zeigen sie mit Klarheit die Verdünnungs-Constante. Diese ist in Millivolts ausgedrückt für

Bleiacetat	2·6
Bleinitrat	8·3
Zinkacetat	5·9
Zinknitrat	11·6.

Es erscheinen diese Zahlen geeignet, Antwort zu geben auf die zweite Frage, ob nicht nur jedem Salze, sondern auch jedem Ion eine elektromotorische Verdünnungs-Constante zukommt. Denn wenn wir dieselben in folgende Tabelle schreiben:

	$C_2H_3O_2$	NO_3	
Pb	2·6	8·3	$\Delta = 3·3$
Zn	5·9	11·6	

$\Delta = 5·7$

so erkennen wir sofort, dass die Differenz zwischen Salpetersäure- und Essigsäurerest beim Blei sowohl, als beim Zink dieselbe ist, nämlich 5·7 Millivolt, und dass die Differenz zwischen Zink und Blei für eine, wie für die andere Säure 3·3 Millivolt beträgt. Mit anderen Worten: Die Verdünnungs-Constante des Zinks ist um 3·3 Millivolt grösser, als die des Bleies, die Constante von NO_3 um 5·7 grösser, als von $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

Wenn also die Verdünnungs-Constanten der drei Salze: Zinkacetat, Zinknitrat, Bleiacetat gegeben sind, so lässt sich die des vierten Salzes, Bleinitrat, berechnen. Dies habe ich gethan und durch die Beobachtung bestätigt.

Allgemein ausgedrückt: aus den drei beobachteten Constanten

$$\begin{array}{ll} a + k & a_1 + k \\ a + k_1 & \end{array}$$

berechnet sich die vierte

$$a_1 + k_1.$$

Es weisen die Zahlen also darauf hin, dass nicht nur

1. jedem Salze

sondern auch

2. jedem Ion

eine elektromotorische Verdünnungs-Constante zukommt.

§. 5. Experimentelle Ergänzungen.

Die elektromotorischen Kräfte wurden an dem Kreiscompensator eines Universal-Galvanometers von Siemens und Halske bestimmt, die Nulllage mit Hilfe eines daneben aufgestellten Capillarelektrometers. Von grossem Nutzen waren mir Erfahrungen, welche Herr E. v. Fleischl an letzterem Instrumente gemacht und im Archiv für Anatomie und Physiologie 1879 und 1885 mitgetheilt hat. Doch habe ich nicht mechanisch, sondern galvanisch reponirt. Das Capillarelektrometer bot den Vortheil, die Eigenschaften eines gedämpften Galvanometers und eines Condensators auf engem Raume zu vereinigen. Aber als ich Verdünnungsconstanten auf einem indirecten Wege zu bestimmen versuchte, hatte es den Nachtheil, mich eine Zeit lang irre zu führen, Ströme mich vermuthen zu lassen, wo es sich nur

um Ladungen handelte. Ich schaltete deshalb eine Spiegelboussole neben dasselbe.

Als Normalkraft diente der hundertste Theil eines Daniell. Dies Daniell-Element wiederum wurde mit einem Latimer-Clark-Element verglichen, von denen eine Reihe (fünf), nach den Angaben von Lord Rayleigh und Frau Sidgwick in den Philosophical Transactions 1884 gefertigt, bis auf zwei Millivolt untereinander stimmende Kräfte anzeigte.

Eine Beschreibung meiner früheren Versuche findet sich Wied. Ann. XIV. 62.

§. 6. Theoretische Ergänzungen und Folgerungen.

Zu §. 1. Allgemein gilt für den Concentrationsstrom mit Überführung oder besser mit Überführungszahl die sich unmittelbar aus den Gleichungen 3a und 4c der Theorie Nr. I des Herrn v. Helmholtz ergebende Beziehung

$$P_k - P_a = \int_a^k q (1-n) V dp. \tag{A}$$

$P_k - P_a$	Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode.
q	die mit dem Äquivalent des Salzes verbundene Wassermenge.
$1-n$	Wanderungszahl des Anions.
V, p	Druck und Volumen des Wasserdampfes über der Lösung.

Schreibt man in Theorie Nr. II dieselben Buchstaben und behält dieselbe unabhängige Variable wie in Theorie I, so nimmt die Gleichung 2e der Theorie Nr. II

$$A_1 - A_0 = q \int_0^1 h v \frac{\partial p}{\partial h} dh$$

den folgenden Ausdruck an:

$$P_k - P_a = \int_a^k q V dp. \tag{B}$$

Es entspricht sich nämlich

Theorie II.	Theorie I.	} Potentialniveaux. elektrochemisches Äquivalent des Salzes. Gewichtsverhältniss Wasser/Salz.
A_1	P_k	
A_0	P_a	
q	1	
h	q	

Diese Gleichung B gilt also für den Concentrationsstrom ohne Überführung oder correcter ohne Überführungszahl. Wählt man beim Experiment das Intervall so, dass die Wanderungszahl $(1-n)$ als constant zu betrachten ist, also eng bei concentrirten, beliebig weit bei verdünnten Lösungen, so folgt durch Division A/B der von mir in §. 1 ausgesprochene Satz:

$$\text{Überführungszahl} = \frac{\text{Kraft mit Überführungszahl.}}{\text{Kraft ohne Überführungszahl.}}$$

Für die in §. 4 dargestellte Verdünnungs-Constante eines Salzes kommt in Betracht die Gleichung 5a der Theorie Nr. I

$$P_k - P_a = b V_0 (1-n) \log \frac{q_a}{q_k}$$

b	Verminderung der Dampfspannung.
V_0	Volumen des Dampfes über reinem Wasser.
$\frac{q_a}{q_k}$	Verdünnungsverhältniss.

Nimmt man das Verdünnungsverhältniss 2:1 und fasst alle Factoren, die nicht von der Natur des Salzes abhängen, also auch V_0 und $\log 2$ zusammen, so stellt sich die Verdünnungs-Constante α dar als ein Product von drei Factoren

$$\alpha = C b (1-n).$$

C ist eine Constante und hat für alle Salze denselben Werth.

Für die Concentrations-Ströme in Quecksilbersalz-Ketten (§. 1) wird die Überführungszahl wiederum Eins und die elektromotorische Verdünnungs-Constante wird direct proportional der Verminderung der Dampfspannung:

$$\alpha_1 = C b.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$1 - n = \frac{\alpha}{\alpha_1}$$

Die Wanderungszahl des Anions ist gleich dem Quotienten der beiden elektromotorischen Verdünnungs-Constanten. Andererseits ist nach den Untersuchungen des Herrn Hittorf und des Herrn F. Kohlrausch

$$1 - n = \frac{v}{u + v}$$

d. h. die Wanderungszahl des Anions ist gleich dem Verhältniss seiner Beweglichkeit oder seiner molecularen Leitfähigkeit zur Summe der molecularen Leitfähigkeiten beider Ionen.

Hieraus folgt aber:

$$\frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{v}{u + v}$$

Die elektromotorischen Verdünnungs-Constanten eines Salzes (die mit und die ohne Überführungszahl) verhalten sich zu einander wie die moleculare Leitfähigkeit des Anions zur Summe der molecularen Leitfähigkeiten beider Ionen.

Interessant erscheint mir dieser Satz besonders deshalb, weil er eine Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Widerstand enthält.

Wien, 1. Juli 1886.

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