

Die elektromotorischen Verdünnungsconstanten von Silber- und Kupfersalzen.

Von **Julius Miesler.**

(Aus dem phys.-chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1887.)

In seiner letzten Publication (Sitzungsb. der kais. Akad. XCIV. Band, II. Abth., Juli-Heft, Jahrg. 1886) hatte Herr Dr. James Moser die Bezeichnung „elektromotorische Verdünnungsconstante“ für die elektromotorische Kraft des Concentrationsstromes zwischen Lösungen von einfacher und doppelter Concentration, eingeführt. Dadurch war es möglich, den Concentrationsstrom durch

1. eine Constante für jedes Salz,
2. eine Constante für jedes Jon,

zu charakterisiren. In der obigen Publication theilte Herr Dr. Moser die Verdünnungsconstanten der Acetate und Nitrate des Bleies und des Zinkes mit, welche Zahlen das Gesetz, dass jedem Jon eine Constante zukomme, bestätigten. Auf seine Aufforderung setzte ich die Bestimmung der Verdünnungsconstanten verschiedener Salze fort und untersuchte die Acetate, Sulfate und Nitrate des Silbers und des Kupfers.

1. Silberacetat.

Die Bestimmung der Verdünnungsconstante dieses Salzes bot nur wenig Schwierigkeiten. Die verwendeten Silberelektroden erlitten bei ihrer Verwendung im Concentrationselemente nur eine ganz geringe Polarisation; Zersetzung der Lösungen trat nicht ein. Die elektromotorische Verdünnungsconstante ist gleich $10 \cdot 7$ Millivolts.

2. Silbersulfat.

Schwieriger gestaltete sich die Untersuchung dieses Salzes. Da sich von diesem Salze 1g erst in 68g Wasser löst, ist der Widerstand eines aus Silbersulfatlösungen gebildeten Concentrationselementes ziemlich bedeutend, was die Messung erschwert. Die elektromotorische Verdünnungsconstante beträgt 12·0 Millivolts.

3. Silbernitrat.

Was den inneren Widerstand eines aus Lösungen dieses Salzes gebildeten Concentrationselementes anlangt, war es hier leichter wegen der grösseren Löslichkeit; doch ein anderer Umstand, dass nämlich in Folge von Lichtwirkungen leicht Zersetzung eintrat, erforderte wiederholt die Herstellung neuer Lösungen. Die Verdünnungsconstante ergibt sich gleich 16·2 Millivolts.

4. Kupferacetat.

Die Messung war bei diesem Salze vielleicht die schwierigste. Es war schon schwer, gleiche Elektroden, obwohl aus elektrolytischem Kupfer, die selbst keinen Strom gaben, herzustellen, noch schwerer eine Messung an dem Concentrationselemente vorzunehmen, da häufig andere Processe, wahrscheinlich chemische, im Elemente hinzutraten, so dass ich tagelang gehindert war, Messungen vorzunehmen. Verdünnungsconstante = 2·3 Millivolts.

5. Kupfersulfat.

Weit leichter war es, die Constante dieses Salzes zu bestimmen. Die einmal ausgeglichenen Elektroden bewährten sich bei der Messung, Zersetzung trat nie ein. Die Verdünnungsconstante ist gleich 3·6 Millivolts.

6. Kupfernitrat.

Die Constante dieses Salzes zu bestimmen, war mir unmöglich. Die Kupferelektroden waren sehr gut ausgeglichen; sowie sie aber in das Concentrationselement eingesetzt wurden, entstand ein starker, dem Concentrationsstrome gleichgerichteter Strom, welcher vermuthlich auf einen chemischen Process, der die Elektroden veränderte, zurückzuführen ist. Diese Erscheinung trat bei jeder Messung ein; wurden die Elektroden aus dem Concentrationselemente herausgenommen und in ein Glas gestellt,

das nur Lösung derselben Concentration enthielt, und die Elektroden mit dem Spiegelgalvanometer oder dem Capillarelektrometer verbunden, so zeigten diese Instrumente stets einen ziemlich starken, aber schnell abnehmenden, mit dem Concentrationsstrome gleichgerichteten Strom an. Da dieser Strom, wie bereits bemerkt, bei allen Messungen und allen Lösungen auftrat, trotzdem ich eigens hiezu dargestelltes, chemisch reines Kupfernitrat verwendete, konnte ich die Constante nicht bestimmen.

Bei allen diesen Salzen wurden Lösungen, deren Wassergehalt im Verhältniss von 1 : 2 : 4 : 8 stand, untersucht. Bevor die Lösungen zur Bildung eines Concentrationselementes gebraucht wurden, brachte ich sie in das Vacuum einer Wasserstrahlpumpenpumpe, um die absorbirte Luft auszutreiben, da bei manchen Lösungen das Auskochen bei höherer Temperatur Zersetzung bewirkt hätte. Compensirt wurden die elektromotorischen Kräfte der Concentrationselemente an dem Kreiscompensator eines Universalgalvanometers von Siemens & Halske, der Nullpunkt wurde zuerst mittelst eines Spiegelgalvanometers, dann noch genauer mittelst eines Lippmann'schen Capillarelektrometers bestimmt. Als Normalelement diente der hundertste Theil eines sehr constanten Daniell-Elementes, das mit Latimer-Clark-Elementen verglichen wurde, deren sechs ich anfertigte. Sie zeigten bis auf 0·000005 Volt untereinander übereinstimmende elektromotorische Kräfte. Die Kraft eines Elementes nahm ich nach den Bestimmungen von Lord Rayleigh gleich 1·434 Volts an.

Aus den bereits früher von Herrn Dr. Moser veröffentlichten und den von mir gefundenen Zahlen lässt sich nun folgende Tabelle der elektromotorischen Verdünnungsconstanten aufstellen:

Millivolt	Acetat	Sulfat	Nitrat
Kupfer.....	2·3	3·6	—
Blei.....	2·6	—	8·3
Zink.....	5·	—	11·6
Silber.....	10·7	12·0	16·2

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass zwischen je zwei Horizontal- und je zwei Verticalreihen je eine constante Differenz herrscht. Es sind nur Abweichungen im Höchstbetrage von ± 0.1 Millivolt vorhanden, Abweichungen die ihren Grund sowohl in der Vernachlässigung der folgenden Decimalstelle haben, als auch darin, dass die Messungen zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Beobachtern ausgeführt wurden. Von besonderer Wichtigkeit sind die Zahlen der Silbersalze, da durch deren Grösse das Gesetz noch deutlicher hervortritt, dass jedem Jon eine Constante zukomme. Es setzt sich somit die Constante irgend eines Salzes aus zwei Constanten, wie die Tabelle der Verdünnungsconstanten lehrt, aus den Constanten der beiden Ionen des Salzes zusammen. Wenn wir also die Constanten für m Säuren beobachtet haben, ebenso die Constanten von n Metallen kennen, so sind wir im Stande, aus diesen $m+n$ bekannten Grössen m mal n Verdünnungsconstanten der aus diesen Metallen und Säuren bestehenden Salze zu berechnen.
