

Über elektromotorische Verdünnungsconstanten.

(II. Mittheilung.)

Von **Julius Miesler.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1887.)

Im Anschlusse an meine erste Mittheilung über die elektromotorischen Verdünnungsconstanten von Silber- und Kupfersalzen (Sitzungsber. der kais. Akad. XCV. Band, II. Abth., März-Heft, Jahrgang 1887), erlaube ich mir der hohen Akademie über die günstigen Resultate bei der Bestimmung der Verdünnungsconstanten des Cadmiumacetats und Cadmiumsulfats, der Haloidsalze des Zinks zu berichten. Bei Cadmiumnitrat, den Haloidsalzen von Kupfer, Platin und Quecksilber, ferner bei organischen Zinksalzen, bei Kali-Aluminium-Sulfat und endlich bei Natriumsalzen konnte ich keine Verdünnungsconstante bestimmen.

Bisher wurde bei allen Salzen die Untersuchung geführt, indem man nur Elektroden verwendete, die keinerlei Strom gaben. Stellt man nämlich die Elektroden in ein Gefäss, das nur Lösung eines und desselben Salzgehaltes enthält und die Elektroden geben einen Strom, so kann dieser Strom entweder in einer Zersetzung der Lösung oder in einer Ungleichheit der Oberflächen oder des Metalls der Elektroden begründet sein. Mit welcher von beiden Erscheinungen man es zu thun hat, erkennt man leicht daran, dass man die Elektroden zuerst in jene Lösung einsetzt und beobachtet, welche Richtung der Strom hat, den sie geben. Dann vertauscht man sie und beobachtet, nach welcher Richtung jetzt der Strom läuft. Geht er in derselben Richtung wie bei der früheren Stellung, so ist offenbar die Lösung zersetzt, dann muss frische Lösung hergestellt werden; geht er in der entgegengesetzten Richtung, so ist eine Ungleichheit der Elektroden vorhanden und diese müssen dann ausgeglichen werden. Nun stösst aber die Herstellung gleicher Elektroden oft auf grosse Schwierigkeiten und ist sehr zeit-

raubend. Ich benützte daher zwei Wege, um, ohne ausgeglichene Elektroden zu haben, trotz Polarisation derselben die Verdünnungsconstante bestimmen zu können. Bei der ersten Methode brachte ich die polarisirten Elektroden in eine der U-Röhren, welche die Lösungen für das erst zu bildende Concentrationselement enthielten und zwar so, dass ihr Polarisationsstrom gleiche Richtung haben musste mit dem Strome der zu bildenden Kette. Dann compensirte ich zuerst den Polarisationsstrom am Kreiscompensator des Universalgalvanometers mit Hilfe des Spiegelgalvanometers und des Capillarelektrometers. Dann erst bildete ich das Concentrationselement und compensirte den Strom, den es mir gab. Da nun die Elektroden so gestellt waren, dass ihr Polarisationsstrom gleich gerichtet mit dem Concentrationsstrom war, so summirten sich Polarisationsstrom und Concentrationsstrom; die Ziffer, die ich nach Zusammensetzung des Elementes ablas, stellte mir daher die Summe beider Ströme dar. Dann nahm ich das Concentrationselement wieder auseinander, stellte die Elektroden wieder in ein Gefäss mit Lösung gleichen Salzgehaltes und mass jetzt die Polarisation der Elektroden. War sie gleich der Polarisation vor Zusammensetzung der Concentrationskette oder doch nur um minimale Beträge davon verschieden, so konnte ich die Messung als genau betrachten. Ich erhielt dann die Höhe des Concentrationsstromes, indem ich von der Ziffer, die mir die Summe des Polarisationsstromes der Elektroden und des Concentrationsstromes vorstellte, die Ziffer der Ableseung für den Polarisationsstrom allein subtrahirte. Bei der zweiten Methode verfuhr ich umgekehrt. Zuerst mass ich wieder die Höhe des Polarisationsstroms der Elektroden. Dann bildete ich das Concentrationselement. In dasselbe setzte ich die Elektroden aber so ein, dass ihr Strom dem der Concentrationskette entgegengesetzt laufen musste. Bei der ersten Methode waren Polarisationsstrom und Concentrationsstrom gleich gerichtet. Die Ableseung, die ich erhielt, gab mir die Summe beider; bei der zweiten Methode lief ja der Concentrationsstrom dem Polarisationsstrom entgegen, somit ergab mir die Ableseung die Differenz beider. Um daher die Grösse des Concentrationsstromes zu erfahren, brauche man nur vom Polarisationsstrom die Differenz, die man nach der Bildung des Elementes abgelesen, zu sub-

trahiren, vorausgesetzt, dass der Polarisationsstrom vor und nach der Messung sich gar nicht, oder doch nur verschwindend gering verändert hatte.

An die sechs Salze, über die ich in meiner ersten Mittheilung berichtete, schliessen sich die folgenden.

7. Cadmiumsulfat.

Die Ermittlung der Verdünnungsconstante dieses Salzes gestaltete sich ziemlich langwierig. Gleiche Elektroden dadurch herzustellen, dass man sie in einem Gefässe mit Cadmiumsulfat selbst tagelang in kurzen Schluss stellte, war unmöglich. Ich versuchte deshalb die Elektroden auf elektrolytischem Wege gleich zu machen. Sie wurden als Anode in eine Zersetzungszelle mit Cadmiumoxydammoniak gestellt; die Kathode bildete ein Platindraht. Ich liess den Strom zweier Daniell'scher Elemente einen Tag hindurchgehen und erhielt dadurch bis auf Bruchtheile von 0.01 Millivolt gleiche Elektroden. Allein nur bei der allerersten Messung waren die Elektroden noch in gutem Zustande, bei den späteren zeigten sie bedeutende Polarisation. Da aber gleiche Elektroden so schwer herzustellen waren, benützte ich die beiden vorhin besprochenen Methoden. Folgende Tabelle zeigt eine Anzahl von Messungen auf Grund des ersten Verfahrens:

| Salzgehalt an der | | Polarisation vor der Messung | Polarisation + Concentrationsstrom | Polarisation nach der Messung | Concentrationstrom (0.001 Daniell = 15) |
|-------------------|-------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|---|
| Kathode | Anode | | | | |
| 1 | 1/2 | 0 | 41 | 0 | $\frac{41}{15}$ |
| 1 | 1/2 | 107 | 148 | 107 | $\frac{148-107}{15} = \frac{41}{15}$ |
| 1/2 | 1/4 | 97 | 138 | 97 | $\frac{138-97}{15} = \frac{41}{15}$ |
| 1/4 | 1/8 | 96 | 136 | 97 | $\frac{136-96.5}{15} = \frac{39.5}{15}$ |
| 1 | 1/4 | 113 | 195 | 115 | $\frac{195-114}{15} = 2 \times \frac{40.5}{15}$ |
| 1/2 | 1/8 | 125 | 208 | 127 | $\frac{208-126}{15} = 2 \times \frac{41}{15}$ |

Auch das zweite Verfahren lieferte mir gute Resultate. So fand ich zum Beispiel bei dem Intervalle 1 und $\frac{1}{2}$ die Polarisation gleich $\frac{73}{15}$ vor Zusammensetzung der Concentrationskette. Nun bildete ich diese und las als Differenz des Polarisationsstromes und des Concentrationsstromes $\frac{31}{15}$ ab; dann mass ich die Polarisation wieder, nachdem ich das Element zerlegt, sie war gleich $\frac{74}{15}$, somit hatte der Concentrationsstrom eine Stärke von $\frac{42}{15}$ in 0.001 Daniell. Ebenso war bei Lösungen vom Gehalt $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ die Polarisation vorher gleich $\frac{88}{15}$, die Ablesung nach Bildung des Elementes $\frac{46}{15}$, die Polarisation nach der Messung annähernd $\frac{88}{15}$, folglich die Grösse des Concentrationstromes gleich $\frac{42}{15}$. Allein bei diesem Verfahren bekam ich nicht so schöne Resultate, wie beim ersten. Bei manchen Messungen war die Polarisation nach der Bildung des Elementes geringer als vorher, was darin seinen Grund haben dürfte, dass ja der Concentrationsstrom dem Polarisationsstrom entgegen lief und letzteren verminderte. Bei Berücksichtigung aller genauen Werthe und der elektromotorischen Kraft des Normalelementes gleich 1.05 Volt ergibt sich die Verdünnungsconstante des Cadmiumsulfates gleich 2.8 Millivolt.

8. Cadmiumacetat.

Bei diesem Salze war es etwas leichter, die Elektroden gleich zu erhalten, jedoch nur, wenn man das Concentrationselement nicht zu lange zusammengesetzt liess, denn dann entstand ein den Concentrationsstrom verstärkender Polarisationsstrom. Die elektromotorische Verdünnungsconstante des Cadmiumacetats ist gleich 1.5 Millivolt.

9. Cadmiumnitrat.

Als ich die Verdünnungsconstante dieses Salzes bestimmen wollte, traten genau die gleichen Erscheinungen wie bei Kupfer-

nitrat ein: ein heftiger, den Concentrationsstrom verstärkender Polarisationsstrom, der wahrscheinlich auf eine stets bei jeder Messung eintretende chemische Veränderung zurückzuführen ist.

10. Zinkchlorid.

Die Messung der Höhe des Concentrationstromes bei diesem Salze war einfach und leicht. Die Polarisation der Elektroden wurde durch Amalgamiren derselben auf ein Unbedeutendes herabgedrückt, vielfach ganz vermieden. Von einer Zersetzung der Lösungen war nichts zu bemerken. Die Verdünnungsconstante des Zinkchlorids ist 13·4 Millivolt.

11. Zinkbromid.

Dieses Salz scheidet beim Auflösen in destillirtem Wasser sogleich einen gallertartigen, dann flockigen Niederschlag von Zinkoxydhydrat ab. Durch Filtriren befreite ich die Lösung davon und stellte die Verdünnungen her. Allein mit diesen Lösungen konnte ich kein constantes Messungsergebnis erhalten. Nun suchte ich das beim Lösen sich bildende basische Salz zu vernichten und die Lösung zu klären, indem ich ganz geringe Spuren von Bromwasserstoffsäure allmählig zusetzte, bis der Niederschlag noch verschwand und die Lösung klar war, ohne dass freie Säure in der Lösung vorhanden war. Erst mit den aus der geklärten Lösung hergestellten Verdünnungen erhielt ich constante Beobachtungsreihen. Die Verdünnungsconstante beträgt 11·9 Millivolt.

12. Zinkjodid.

Da ich bei der Lösung des Zinkjodids die gleichen Vorgänge, wie bei dem vorigen Salze beobachtete, verfuhr ich auf ähnliche Weise, nur dass ich durch zugesetzte Jodwasserstoffsäure den Niederschlag zerstörte. Polarisation war nur wenig vorhanden. Die Verdünnungsconstante ist 10·4 Millivolt.

13. Platinchlorid.

Die Concentrationselemente aus Lösungen dieses Salzes zeigten höchst auffallende und merkwürdige Erscheinungen. In denselben ging nämlich der Strom, nicht wie bei den übrigen von der verdünnten zur concentrirten Lösung, er lief umgekehrt

von der concentrirten zur verdünnten Lösung, wie schon früher Herr A. Eccher 1879 mitgetheilt hat. Dies kann nur in chemischen Vorgängen, vielleicht in einer Zersetzung oder Bildung anderer Platinsalze bedingt sein. Eine Messung dieses negativen Stromes gelang mir nicht, da er sich nicht auf constanter Höhe erhielt. (Vergl. Wiedemann, Elektrizität, I. 691.)

14. Kupferchlorid.

Ähnliche Prozesse wie bei Kupfernitrat und Cadmiumniträt, nämlich ein bei jeder Messung auftretender Polarisationsstrom, der den Concentrationsstrom verstärkte, liessen eine Messung nicht zu.

15. Quecksilberchlorid.

Auch an den Concentrationselementen dieses Salzes beobachtete ich auffallende Vorgänge. Dass so empfindliche Spiegelgalvanometer, dass noch Bruchtheile von 0·00001 Daniell deutlich anzeigte, gab nicht den geringsten Ausschlag, nachdem ich ein Concentrationselement gebildet hatte. Das Capillarelektrometer jedoch zeigte Ströme an, deren Höhe unconstant war. Da das Spiegelgalvanometer keinen Strom indicirte und nur das Capillarelektrometer Verschiebungen des Quecksilberfadens gab, so habe ich Grund anzunehmen, dass bei Quecksilberchlorid überhaupt kein Concentrationsstrom vorhanden ist und dass die Verschiebungen am Capillarelektrometer auf blosser statische Ladungen, nicht aber auf Ströme zurückzuführen sind.

16. Zinkformiat.

Sobald ich dieses Salz im Wasser auflöste, schied sich ein flockiger Niederschlag aus. Ich befreite die Lösung davon durch Filtriren, allein die Elektroden zeigten bei Vertauschung eine Zersetzung an. Bei neu hergestellten Lösungen trat stets dieselbe Erscheinung ein, was eine Messung absolut verhinderte.

17. Zinklactat.

Hier war es wieder unmöglich, gleiche Elektroden herzustellen. Die Zinkelektroden wurden in Zinksulfat in kurzen Schluss gestellt und waren vollkommen gleich; sowie man sie

aber in Zinklactatlösung brachte, zeigten sie immer eine heftige Polarisation, die sich nicht beheben liess.

18. Kali-Aluminium-Sulfat.

Da es wichtig war, zu erfahren, welche Stellung ein Doppelsalz in der Tabelle der Verdünnungsconstanten einnehmen würde, so wollte ich dieses Salz untersuchen, allein eine nicht zu beseitigende Ungleichheit der Aluminiumelektroden liess keine Bestimmung zu.

19. Natriumsalze.

Ich wollte nun eine grössere Reihe von löslichen und stabilen Salzen, denen der Leichtmetalle, bestimmen. Um die obigen Salze untersuchen zu können, stellte ich Elektroden mit kleinen Näpfchen, die Natriumquecksilber enthielten, in die Lösung des Salzes. Allein ich mochte Natriumquecksilber, das nur geringe Mengen Natrium enthielt, darstellen; stets trat beim Einsenken der Elektroden in die Lösung Wasserstoffentwicklung auf, und die dadurch herbeigeführte Ungleichheit der Elektroden, sowie Verunreinigung der Lösung, verhinderte jede Messung.

Die Tabelle in meiner vorigen Mittheilung lässt nun durch die neugefundenen Werthe, zu folgender Tabelle erweitern.

| (Millivolt.) | Acetat | Sulfat | Nitrat | Chlorid | Bromid | Jodid |
|--------------|--------|--------|--------|---------|--------|-------|
| Cadmium | 1·5 | 2·8 | — | — | — | — |
| Kupfer | 2·3 | 3·6 | — | — | — | — |
| Blei | 2·6 | — | 8·3 | — | — | — |
| Zink | 5·9 | — | 11·6 | 13·4 | 11·9 | 10·4 |
| Silber | 10·7 | 12·0 | 16·2 | — | — | — |

Wir haben wieder zwischen je zwei Horizontal- und je zwei Verticalreihen je eine constante Differenz mit Abweichungen von höchstens $\pm 0\cdot1$ Millivolt. Das Gesetz von Herrn Dr. Moser,

dass jedem Jon eine Verdünnungsconstante zukomme, ist somit wieder bestätigt. Nicht uninteressant scheinen mir die Beziehungen zwischen den drei Haloidsalzen des Zinkes. Die Verdünnungsconstanten nehmen vom Chlorid bis zum Jodid um 1·5 Millivolt ab, und sind umgekehrt proportional den Atomgewichten, proportional den Affinitätsgrössen der sie bildenden Halogene.

20. Alkoholische Lösungen von Silbersalzen.

Es gelang mir auch bei Lösungen von Silbernitrat in absolutem Äthylalkohol, die analog den wässrigen, nur durch Verdünnung mit Alkohol hergestellt wurden, einen Concentrationsstrom nachzuweisen. Die Lösung wurde bei Abschluss allen Tageslichtes nur bei rothem Lichte bereitet und die Verdünnungen hergestellt. Ebenso wurde die Untersuchung der Concentrationselemente nur bei Lichtabschluss vorgenommen, da bei Silbersalzen in Gegenwart organischer Substanz eine Zersetzung zu befürchten ist. Die alkoholischen Silbernitratlösungen gaben wirklich einen Concentrationsstrom, der von der verdünnten zur concentrirten, wie bei allen normalen wässrigen Salzlösungen, ging. Ein Umstand machte sich unangenehm bemerkbar, der natürlich sehr bedeutende innere Widerstand der Concentrationsketten. Was Polarisation der Elektroden anlangt, so war diese ganz verschwindend und vermehrte sich während der Messung kaum. Die Verdünnungsconstante des Silbernitrats in Alkohol ist 13·3 Millivolt, somit überwiegt die Verdünnungsconstante des Silbernitrats in wässriger Lösung um 2·9 Millivolt über die in alkoholischer Lösung. Silberacetat und Silbersulfat zu untersuchen, verhinderte deren Unlöslichkeit in Alkohol. Ich versuchte es bei Silbersulfat, allein das Galvanometer gab nicht eine Spur eines Ausschlags, nur das Capillarelektrometer zeigte wieder ähnlich wie bei Quecksilberchlorid unregelmässige statische Ladungen an.
