

# Elektrochemische Untersuchungen

(III. Mittheilung)

von

Prof. Franz Exner,

c. M. k. Akad.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 13. October 1892.)

§. 11. Im Folgenden theile ich die Resultate einer Untersuchung mit über die bei der Reaction zwischen Säuren und Basen auftretenden Potentialdifferenzen; im Anschlusse an die Ergebnisse meiner zweiten Mittheilung,<sup>1</sup> welche sich auf die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Säuren, respective Salzlösungen bezieht, wurde auch noch das Verhalten derselben Metalle in starken Basen, KOH, NaOH und NH<sub>3</sub> untersucht, und ich stelle hier die betreffenden Daten den folgenden auf die Wechselwirkung von Säuren und Basen bezüglichen, voraus. Die Methode der Untersuchung war die schon in den früheren Mittheilungen ausführlicher beschriebene: es wurde ein System  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{O}|\text{B}|\text{M}$  — wo B die untersuchte Base und M das Metall bedeutet — mit dem Cu-Ende ans Elektrometer und mit M zur Erde geleitet; um B|M zu bestimmen, ist es dann noch nöthig, den Werth von  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{O}|\text{B}$  zu kennen, ein Werth, der sich aus der bekannten Grösse  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{O} = = 0.39$  — die Angaben beziehen sich alle auf Volt — und aus der unbekanntem  $\text{H}_2\text{O}|\text{B}$  zusammensetzt, welch' letztere dem Effecte der Verdünnung der Base entspricht. Dieser letztere Werth wurde ganz so ermittelt wie in der früheren Mittheilung die beim Verdünnen von Säuren oder Salzlösungen auftretenden Potentialdifferenzen, nämlich durch die Wirkung einer Tropf-

<sup>1</sup> Diese Berichte, Bd. CI, Mai 1892.

elektrode, die einmal im Innern eines mit Wasser, das andere mal eines mit der betreffenden Base befeuchteten Cylinders tropft, während beidemal die Cylinder durch ein System  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{O}$  zur Erde geleitet sind. Die Differenz der Messungen ergibt den Werth  $\text{H}_2\text{O}|\text{B}$ .

Es wurden die drei Basen  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NH}_3$  untersucht, und zwar eine jede in drei verschiedenen Concentrationen; es enthielt:

$\text{KOH I} \dots 50\%$	$\text{NaOH I} \dots 30\%$	$\text{NH}_3 \text{ I} \dots 25\%$
$\text{KOH II} \dots 5$	$\text{NaOH II} \dots 3$	$\text{NH}_3 \text{ II} \dots 2\cdot5$
$\text{KOH III} \dots 0\cdot5$	$\text{NaOH III} \dots 0\cdot3$	$\text{NH}_3 \text{ III} \dots 0\cdot25$

Die Messung mit der Tropfelektrode ergab die folgenden Werthe:

$\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{H}_2\text{O} \text{KOH I}$	$= 0\cdot56$
$\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{H}_2\text{O} \text{KOH II}$	$= 0\cdot39$
$\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{H}_2\text{O} \text{KOH III}$	$= 0\cdot39$
$\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{H}_2\text{O} \text{NaOH I}$	$= 0\cdot47$
$\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{H}_2\text{O} \text{NaOH II}$	$= 0\cdot39$
$\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{H}_2\text{O} \text{NaOH III}$	$= 0\cdot39$
$\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{H}_2\text{O} \text{NH}_3 \text{ I}$	$= 0\cdot39$
$\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{H}_2\text{O} \text{NH}_3 \text{ II}$	$= 0\cdot39$
$\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{H}_2\text{O} \text{NH}_3 \text{ III}$	$= 0\cdot39$

Da der Werth  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{O} = 0\cdot39$  ist, so war ein Effect der Verdünnung demnach überhaupt nur bei den concentrirtesten Lösungen von  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$  bemerkbar, während er bei  $\text{NH}_3$  gänzlich verschwindet. Es ergibt sich somit

$\text{H}_2\text{O} \text{KOH I}$	$= 0\cdot17$
$\text{H}_2\text{O} \text{KOH II}$	$= 0$
$\text{H}_2\text{O} \text{KOH III}$	$= 0$
$\text{H}_2\text{O} \text{NaOH I}$	$= 0\cdot08$
$\text{H}_2\text{O} \text{NaOH II}$	} $= 0$
$\text{H}_2\text{O} \text{NaOH III}$	
$\text{H}_2\text{O} \text{NH}_3 \text{ I}$	
$\text{H}_2\text{O} \text{NH}_3 \text{ II}$	
$\text{H}_2\text{O} \text{NH}_3 \text{ III}$	

Es folgt daraus, dass bei Berührung mit Wasser die Base ( $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$ ) positiv, das Wasser negativ elektrisch wird;

es stimmt dieses Verhalten mit den Consequenzen der Dissociationstheorie überein, denn in den Basen ist das negative OH-Jon das bei weitem schnellere, so dass auch diese rascher in das berührende Wasser eindringen und in dasselbe ihre negativen Ladungen mitnehmen werden, während die Base mit einem Überschuss positiver Ionen beladen bleibt.

Am Schlusse der vorigen Mittheilung habe ich die entsprechenden Versuche mit Säuren und Salzlösungen angeführt und ihre Ergebnisse — mit einer einzigen Ausnahme — gleichfalls in Übereinstimmung mit der Dissociationstheorie gefunden; die vorstehenden Versuche mit Basen bilden eine nothwendige Ergänzung der dort angeführten Tabelle.

## §. 12. Metalle in Basen.

Mit Hilfe der voranstehenden Werthe ergeben sich weiter die Grössen  $B|M$  direct aus der Messung des Systems  $Cu|CuSO_4|H_2O|B|M$  am Elektrometer. Es wurden dieselben Metalle untersucht wie früher bei Anwendung von Säuren; steht das betreffende Symbol in einer Klammer, so bedeutet dies, dass das Metall in amalgamirtem Zustande benützt wurde, andernfalls wurden die Metalle jedesmal vor dem Gebrauch mit Glas abgeschabt. Von einem jeden wurden zur Controle zwei verschiedene Stücke untersucht.

### 1. Metalle in KOH.

#### I. Metalle in KOH (50%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg . . . . .	2·27	2·22	2·245
Al . . . . .	2·11	1·95	2·03 <sup>1</sup>
Fe . . . . .	1·52	1·50	1·51
Ni . . . . .	1·33	1·35	1·34
Cu . . . . .	1·23	1·22	1·225
(Zn) . . . . .	2 17	2·17	2·17
Ag . . . . .	1·13	1·13	1·13
(Cd) . . . . .	1·66	1·65	1 655
(Sn) . . . . .	1·89	1·89	1·89
Hg . . . . .	0·98	0·99	0·985
(Pb) . . . . .	1·50	1·51	1·505

<sup>1</sup> Langsam steigend; starker Angriff.

II. Metalle in KOH (5%).

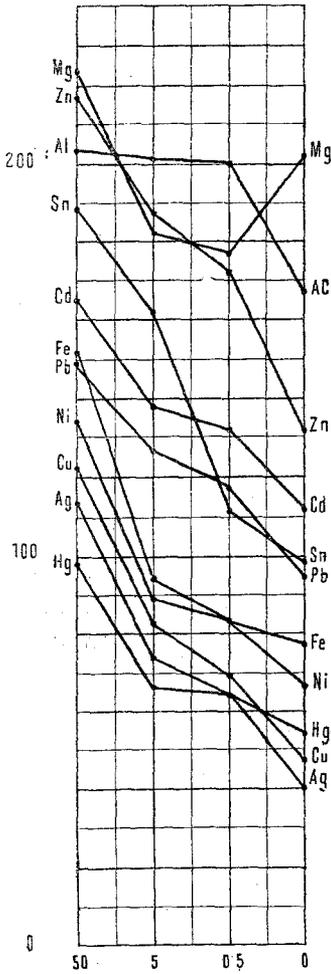


Fig. 36. Metalle in KOH.

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg . . . .	1.84	1.81	1.825
Al . . . .	2.02	2.00	2.01
Fe . . . .	0.96	0.92	0.94
Ni . . . .	0.91	0.89	0.90
Cu . . . .	0.81	0.81	0.81
(Zn) . . .	1.87	1.88	1.875
Ag . . . .	0.73	0.73	0.73
(Cd) . . .	1.38	1.39	1.385
(Sn) . . .	1.62	1.63	1.625
Hg . . . .	0.66	0.66	0.66
(Pb) . . .	1.26	1.27	1.265

III. Metalle in KOH (0.5%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg . . . .	1.77	1.77	1.77
Al . . . .	2.02	1.99	2.005
Fe . . . .	0.84	0.82	0.83
Ni . . . .	0.82	0.84	0.83
Cu . . . .	0.69	0.69	0.69
(Zn) . . .	1.73	1.71	1.72
Ag . . . .	0.63	0.63	0.63
(Cd) . . .	1.31	1.32	1.315
(Sn) . . .	1.13	1.10	1.115 <sup>1</sup>
Hg . . . .	0.64	0.64	0.64
(Pb) . . .	1.17	1.18	1.175

<sup>1</sup> Sinkt schnell.

Tabelle XLI (Fig. 36).  
Metalle in KOH.

Metall	50%	5%	0·5%	0%
Mg . . . . .	2·245	1·825	1·77	2·02
Al . . . . .	2·03	2·01	2·005	1·66
Fe . . . . .	1·51	0·94	0·83	0·77
Ni . . . . .	1·34	0·90	0·83	0·66
Cu . . . . .	1·225	0·81	0·69	0·47
(Zn) . . . . .	2·17	1·875	1·72	1·31
Ag . . . . .	1·13	0·73	0·63	0·40
(Cd) . . . . .	1·655	1·385	1·315	1·12
(Sn) . . . . .	1·89	1·625	1·115	0·98
Hg . . . . .	0·985	0·66	0·64	0·54
(Pb) . . . . .	1·505	1·265	1·175	0·93

## 2. Metalle in NaOH.

### I. Metalle in NaOH (30%).

Metall	Potential- differenz		Mittel
Mg . . . . .	2·07	2·14	2·105
Al . . . . .	2·06	2·08	2·07
Fe . . . . .	1·30	1·31	1·305
Ni . . . . .	1·24	1·23	1·235
Cu . . . . .	1·07	1·07	1·07
(Zn) . . . . .	2·10	2·10	2·10
Ag . . . . .	0·99	0·99	0·99
(Cd) . . . . .	1·52	1·52	1·52
(Sn) . . . . .	1·76	1·76	1·76
Hg . . . . .	0·85	0·85	0·85
(Pb) . . . . .	1·37	1·38	1·375

II. Metalle in NaOH (3%).

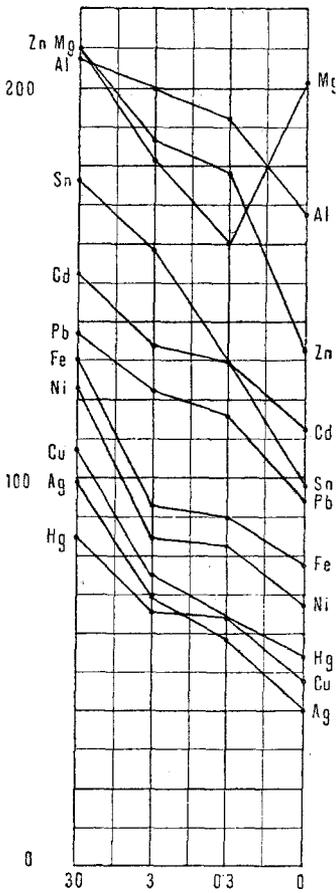


Fig. 37. Metalle in NaOH.

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg . . . .	1.82	1.80	1.81
Al . . . .	2.01	1.99	2.00
Fe . . . .	0.93	0.94	0.935
Ni . . . .	0.83	0.85	0.84
Cu . . . .	0.76	0.77	0.765
(Zn) . . .	1.86	1.86	1.86
Ag . . . .	0.69	0.69	0.69
(Cd) . . .	1.33	1.33	1.33
(Sn) . . .	1.60	1.59	1.595
Hg . . . .	0.65	0.65	0.65
(Pb) . . .	1.23	1.22	1.225

III. Metalle in NaOH (0.3%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg . . . .	1.59	1.62	1.605
Al . . . .	1.91	1.93	1.92
Fe . . . .	0.91	0.89	0.90
Ni . . . .	0.84	0.82	0.83
Cu . . . .	0.64	0.64	0.64
(Zn) . . .	1.78	1.78	1.78
Ag . . . .	0.58	0.59	0.685
(Cd) . . .	1.29	1.29	1.29
(Sn) . . .	1.30	1.30	1.30
Hg . . . .	0.63	0.63	0.63
(Pb) . . .	1.16	1.16	1.16

Tabelle XLII (Fig. 37).

## Metalle in NaOH.

Metall	30%	3%	0·30%	0%
Mg.....	2·105	1·81	1·605	2·02
Al.....	2·07	2·00	1·92	1·66
Fe.....	1·305	0·935	0·90	0·77
Ni.....	1·235	0·84	0·83	0·66
Cu.....	1·07	0·765	0·64	0·47
(Zn).....	2·10	1·86	1·78	1·31
Ag.....	0·99	0·69	0·585	0·40
(Cd).....	1·52	1·33	1·29	1·12
(Sn).....	1·76	1·595	1·30	0·98
Hg.....	0·85	0·65	0·63	0·54
(Pb).....	1·375	1·225	1·16	0·93

3. Metalle in NH<sub>3</sub>.I. Metalle in NH<sub>3</sub> (25%).

Metall	Potentialdifferenz		Mittel
Mg.....	1·98	1·96	1·97
Al.....	1·88	1·85	1·865
Fe.....	0·81	0·80	0·805
Ni.....	1·03	1·00	1·015
Cu.....	1·03	1·03	1·03
(Zn).....	1·87	1·87	1·87
Ag.....	0·90	0·88	0·89
(Cd).....	1·43	1·43	1·43
(Sn).....	1·00	0·99	0·995 <sup>1)</sup>
Hg.....	0·63	0·62	0·625
(Pb).....	1·05	1·05	1·05

<sup>1)</sup> Sinkt schnell.

II. Metalle in NH<sub>3</sub> (2·5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>).

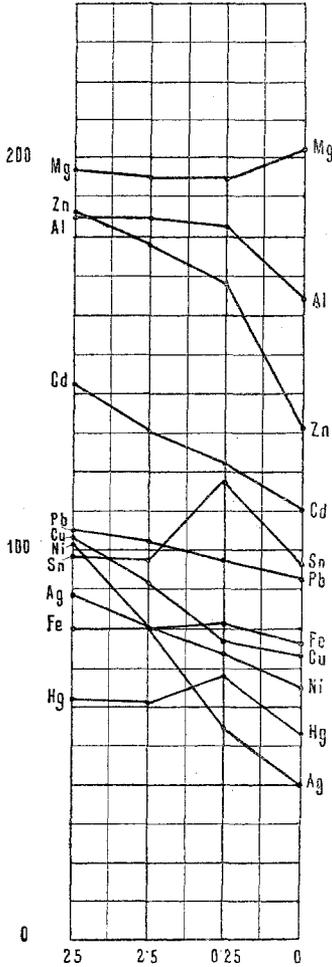


Fig. 38. Metalle in NH<sub>3</sub>.

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg . . . .	1·97	1·95	1·96
Al . . . .	1·88	1·85	1·865
Fe . . . .	0·81	0·80	0·805
Ni . . . .	0·80	0·80	0·80
Cu . . . .	0·92	0·92	0·92
(Zn) . . .	1·79	1·79	1·79
Ag . . . .	0·81	0·81	0·81
(Cd) . . .	1·31	1·31	0·31
(Sn) . . .	1·00	0·97	0·985 <sup>1</sup>
Hg . . . .	0·61	0·61	0·61
(Pb) . . .	1·03	1·03	1·03

III. Metalle in NH<sub>3</sub> (0·25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg . . . .	1·98	1·94	1·96 <sup>1</sup>
Al . . . .	1·82	1·84	1·83
Fe . . . .	0·82	0·80	0·81
Ni . . . .	0·75	0·74	0·745
Cu . . . .	0·77	0·77	0·77
(Zn) . . .	1·69	1·69	1·69
Ag . . . .	0·56	0·55	0·555
(Cd) . . .	1·24	1·23	1·235
(Sn) . . .	1·18	1·18	1·18
Hg . . . .	0·69	0·68	0·685
(Pb) . . .	0·99	0·98	0·985

<sup>1</sup> Sinkt schnell.

Tabelle XLIII (Fig. 38).

Metalle in  $\text{NH}_3$ .

Metall	250%	2·50%	0·250%	0%
Mg . . . . .	1·97	1·96	1·96	2·02
Al . . . . .	1·865	1·865	1·83	1·66
Fe . . . . .	0·805	0·805	0·81	0·77
Ni . . . . .	1·015	0·80	0·745	0·66
Cu . . . . .	1·03	0·92	0·77	0·47
(Zn) . . . . .	1·87	1·79	1·69	1·31
Ag . . . . .	0·89	0·81	0·555	0·40
(Cd) . . . . .	1·43	1·31	1·235	1·12
(Sn) . . . . .	0·995	0·985	1·18	0·98
Hg . . . . .	0·625	0·61	0·685	0·54
(Pb) . . . . .	1·05	1·03	0·985	0·93

Die Zahlen der vorstehenden Tabellen geben (in Volt) die Potentiale der betreffenden Flüssigkeiten an, wenn diese durch die Metalle zur Erde geleitet werden.

Im Allgemeinen ist, wie aus diesen Zahlen hervorgeht, das Verhalten der Metalle in den Basen nicht wesentlich verschieden von dem in Säuren; auch hier werden die Metalle ausnahmslos negativ elektrisch, die Flüssigkeiten positiv. Auch was die Grösse der erreichten Potentialdifferenzen anlangt, sind dieselben von der gleichen Ordnung wie bei Säuren und Salzlösungen. Bei KOH und NaOH wirken die starken Concentrationen besonders kräftig auf die Metalle ausser bei Mg, wo die Werthe fast durchwegs niedriger sind als in reinem  $\text{H}_2\text{O}$ . Die bei Säuren oft auftretende Erscheinung eines Maximums bei einer bestimmten Concentration fehlt dagegen bei den Basen fast vollständig und konnte nur in zwei Fällen bei Hg und Sn in  $\text{NH}_3$  beobachtet werden.

Bei den Säuren hatte sich eine gewisse Periodicität mit dem Atomgewicht in der Reihe der Metalle herausgestellt, so dass gewisse Metalle stets die Stellen der Maxima, andere die

der Minima der Potentialdifferenzen einnahmen und diese Plätze auch in den verschiedensten Lösungen, reines Wasser nicht ausgeschlossen, behaupteten; das gleiche Verhalten finden wir hier bei den Basen wieder.

Auch sind es dieselben Metalle wie früher, durch welche die Maxima und Minima bezeichnet werden. In der folgenden Fig. 39 ist die betreffende Curve für die concentrirteste Lösung von KOH wiedergegeben, wobei als Abscissen die Atomgewichte, als Ordinaten die Potentialdifferenzen aufgetragen sind. Für die anderen Basen und schwächeren Concentrationen sind die Curven von ganz dem gleichen Charakter, nur dass zuweilen die in der Reihe der Atomgewichte nahe bei einander

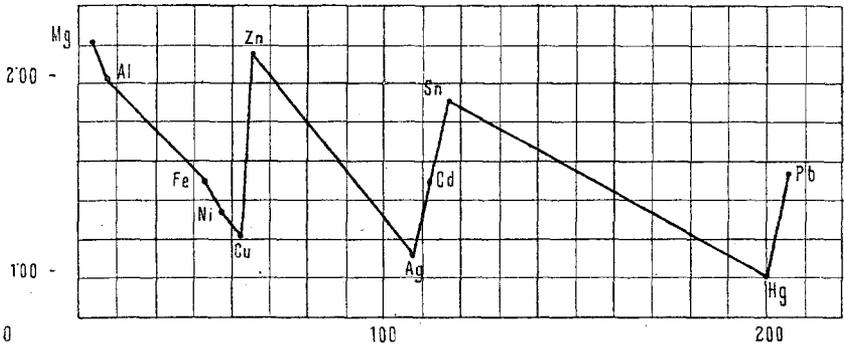


Fig. 39. Metalle in KOH von 50%.

stehenden Metalle Fe, Ni, Cu einerseits, Cd und Sn andererseits ihre Stellen als Minima, bezüglich Maxima mit einander vertauschen.

### §. 13. Potentialdifferenzen zwischen Säuren und Basen.

Um diese Potentialdifferenzen elektrometrisch zu bestimmen, wurde die folgende Combination untersucht:



wobei S und B respective Säure und Base bedeuten; ist das zweite Ende der Reihe zur Erde, das erste zum Elektrometer geleitet, so wird man eine Ladung  $\Sigma$  beobachten (in Volt ausgedrückt), für die wir schreiben können:

$$\Sigma = a + B | \text{S} - b,$$

wenn wir der Kürze halber setzen:

$$a = \text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{H}_2\text{O} | \text{B} \quad \text{und} \quad b = \text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{H}_2\text{O} | \text{S}.$$

Da die Werthe von  $a$  aus den im §. 11 mitgetheilten Beobachtungen, die von  $b$  aus den Messungen der zweiten Mittheilung bekannt sind, so genügt die einfache Bestimmung von  $\Sigma$  zur Ermittlung des gesuchten Werthes  $\text{B} | \text{S}$ . Dieser ist die factische Potentialdifferenz an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten.

Der Werth  $\text{B} | \text{S}$  setzt sich — und das ist sehr wesentlich — aus drei Componenten zusammen: 1. aus der Potentialdifferenz, welche der chemischen Reaction zwischen B und S entspricht, eine Grösse, die wir  $x$  nennen wollen und um deren Ermittlung es sich hier eigentlich handelt, 2. aus jener, welcher der Verdünnung von B im Lösungswasser von S, und 3. aus jener, welcher der Verdünnung von S im Lösungswasser von B entspricht. Solange S und B stark verdünnte Lösungen sind, die in Berührung mit Wasser keine Potentialdifferenz mehr erkennen lassen, entfallen die unter 2. und 3. angeführten Werthe und das beobachtete  $\text{B} | \text{S}$  ist thatsächlich der Effect der Reaction von B und S.

In vielen Fällen war jedoch B oder S oder beides so concentrirt, dass ein Effect der Verdünnung der einen Substanz durch das Lösungswasser der anderen sehr bemerkbar war; in diesen Fällen hat dann  $x$  einen von  $\text{B} | \text{S}$  verschiedenen Werth. Es ergibt sich aber der Werth  $x$  ohne Weiteres aus den Beobachtungen, wenn man berücksichtigt, dass in dem zu Anfang dieses Paragraphen erwähnten Schema sowohl B als S (in Bezug auf eine eventuelle Verdünnung) beiderseits an  $\text{H}_2\text{O}$  grenzen, einerseits an reines  $\text{H}_2\text{O}$ , anderseits an das Lösungswasser der betreffenden S oder B. Bei dem grossen Vorrath von Lösungswasser, der selbst bei den concentrirtesten Lösungen der B und S vorhanden war, scheint diese Annahme wohl ohne Weiteres gestattet; fraglich dürfte der so erhaltene Werth von  $x$  nur in dem Falle der 99%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und der 100%  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  sein, doch spricht auch hier der regelmässige Gang der Werthe von  $x$  mit fortschreitender Verdünnung der Säuren für die Zulässigkeit der gemachten Voraussetzung.

Unter dieser Voraussetzung ist somit der am Versuchsschema direct gefundene Werth  $\Sigma$  gleich dem gesuchten  $x$ , d. h. gleich der Potentialdifferenz, die — ohne Rücksicht auf einen eventuellen Verdünnungseffect — der Reaction zwischen Base und Säure entspricht. In den folgenden Tabellen sind diese Werthe unter  $\Sigma$  angegeben, unter B|S dagegen die thatsächlich an der Grenzfläche von B und S herrschende Potentialdifferenz, die mit  $\Sigma$ , wie gesagt, nur in jenen Fällen übereinstimmt, wo sehr verdünnte Lösungen von B und S zur Verwendung kamen.

Man wird aus den Tabellen erkennen, dass die Werthe von  $\Sigma$  bei fortschreitender Verdünnung sowohl der B als der S einen durchaus regelmässigen Gang befolgen, während die Werthe von B|S oft scheinbar von dieser Regelmässigkeit abweichen infolge des Hinzutretens der Verdünnungseffecte.

Da die zu messenden Grössen zum Theil sehr klein waren, wurde dem Elektrometer für diese Untersuchung eine erhöhte Empfindlichkeit gegeben, so dass circa 150 Scalentheile einem Volt entsprachen. Die mit den Basen KOH, NaOH und  $\text{NH}_3$  combinirten Säuren waren:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ClH, BrH, JH, FH,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

Die verwendeten Concentrationen der Basen sind bereits in §. 11 angegeben, die der Säuren, sowie die Werthe  $a$  und  $b$  finden sich in den Tabellen; mit Hilfe der letzteren ist der Werth B|S aus dem beobachteten  $\Sigma$  durch die Relation  $\text{B|S} = \Sigma - a + b$  abgeleitet.

### 1. $\text{HNO}_3$ .

Die untersuchten Concentrationen waren:

- I = 65 %
- II = 5·9
- III = 0·6
- IV = 0·06

B	a	HNO <sub>3</sub> I b = 0·14		HNO <sub>3</sub> II b = 0·29		HNO <sub>3</sub> III b = 0·39		HNO <sub>3</sub> IV b = 0·39	
		Σ	B S	Σ	B S	Σ	B S	Σ	B S
KOH I	0·56	0·201	-0·22	0·108	-0·16	0·043	-0·13	0	-0·17
KOH II	0·39	0·108	-0·14	0·072	-0·03	0·029	0·03	0	0
KOH III	0·39	0·050	-0·20	0·043	-0·06	0·029	0·03	0	0
NaOH I	0·47	0·194	-0·14	0·093	-0·09	0·057	-0·02	0	-0·08
NaOH II	0·39	0·129	-0·12	0·093	-0·01	0·057	0·06	0	0
NaOH III	0·39	0·057	-0·20	0·065	-0·03	0·043	0·04	0	0
NH <sub>3</sub> I	0·39	0·136	-0·11	0·086	-0·01	0·065	0·07	0	0
NH <sub>3</sub> II	0·39	0·086	-0·16	0·080	-0·02	0·065	0·07	0	0
HH <sub>3</sub> III	0·39	0·050	-0·20	0·065	-0·02	0·050	0·05	0	0

Die Werthe unter B|S geben, auch dem Vorzeichen nach, das Potential der Säure, wenn das der Base Null gesetzt wird; dasselbe gilt von den Werthen Σ, nur dass letztere sich lediglich auf den Effect der chemischen Reaction — abgesehen von der Verdünnung — beziehen. Die Tabellen sind so angeordnet, dass man in jeder Horizontalreihe die Combination einer bestimmten Base mit den verschiedenen Concentrationen der Säure findet, in jeder Verticalreihe dagegen die Combinationen einer bestimmt concentrirten Säure mit den verschiedenen Basen. Bei HNO<sub>3</sub> IV war in Folge der starken Verdünnung Σ überall Null, der Effect also derselbe, als wäre das betreffende Gefäss statt mit HNO<sub>3</sub> IV mit Wasser gefüllt gewesen. Unter B|S erscheinen daher jene Werthe, welche sich früher für B|H<sub>2</sub>O ergeben haben und die der Verdünnung der concentrirten Basen entsprechen. Da sich dasselbe Verhalten bei den übrigen Säuren wiederholt, so ist die letzte Columnne — für Σ = 0 — in den folgenden Tabellen weggelassen.

## 2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Untersucht wurden die vier folgenden Concentrationen:

- I = 99 %
- II = 8·9
- III = 1·0
- IV = 0·05

B	a	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> I b = -1.72		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> II b = 0.39		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> III b = 0.39	
		Σ	B S	Σ	B S	Σ	B S
KOH I	0.56	0.163	-2.12	0.099	-0.07	0.071	-0.10
KOH II	0.39	0.099	-2.01	0.099	0.10	0.071	0.07
KOH III	0.39	0.035	-2.07	0.071	0.07	0.042	0.04
NaOH I	0.47	0.219	-1.97	0.134	0.05	0.099	0.02
NaOH II	0.39	0.099	-2.01	0.127	0.13	0.085	0.09
NaOH III	0.39	0.071	-2.04	0.085	0.09	0.056	0.06
NH <sub>3</sub> I	0.39	0.120	-1.99	0.057	0.06	0.035	0.04
NH <sub>3</sub> II	0.39	0.071	-2.04	0.049	0.05	0.028	0.06
NH <sub>3</sub> III	0.39	0.035	-2.07	0.035	0.04	0.021	0.02

Lösung IV ergab durchaus  $\Sigma = 0$ .

### 3. ClH.

Die Concentrationen der Säure waren:

$$\begin{aligned} \text{I} &= 37.2 \% \\ \text{II} &= 18.0 \\ \text{III} &= 3.6 \\ \text{IV} &= 0.36 \end{aligned}$$

Lösung IV ergab  $\Sigma = 0$ .

B	a	ClH I b = 0.19		ClH II b = 0.32		ClH III b = 0.39	
		Σ	B S	Σ	B S	Σ	B S
KOH I	0.56	0.198	-0.17	0.117	-0.12	0.059	-0.11
KOH II	0.39	0.118	-0.08	0.066	0	0.059	0.06
KOH III	0.39	0.059	-0.14	0.037	-0.03	0.044	0.04
NaOH I	0.47	0.213	-0.07	0.162	0.01	0.104	0.02
NaOH II	0.39	0.120	-0.08	0.096	0.03	0.081	0.03
NaOH III	0.39	0.081	-0.12	0.051	-0.02	0.059	0.06
NH <sub>3</sub> I	0.39	0.132	-0.07	0.088	0.02	0.051	0.05
NH <sub>3</sub> II	0.39	0.081	-0.12	0.066	0	0.044	0.04
NH <sub>3</sub> III	0.39	0.044	-0.16	0.044	0.03	0.022	0.02

4. BrH.

Die Concentrationen waren:

$$\begin{aligned} \text{I} &= 48 \% \\ \text{II} &= 28 \\ \text{III} &= 8 \\ \text{IV} &= 0.8 \end{aligned}$$

Für Lösung IV war in allen Combinationen  $\Sigma = 0$ .

B	a	BrH I b = 0.25		BrH II b = 0.34		BrH III b = 0.39	
		$\Sigma$	B S	$\Sigma$	B S	$\Sigma$	B S
KOH I	0.56	0.194	-0.12	0.135	-0.08	0.064	-0.11
KOH II	0.39	0.079	-0.06	0.079	0.03	0.050	0.05
KOH III	0.39	0.029	-0.11	0.036	-0.01	0.029	0.03
NaOH I	0.47	0.186	-0.05	0.143	0.01	0.093	0.01
NaOH II	0.39	0.100	-0.04	0.093	0.04	0.072	0.07
NaOH III	0.39	0.050	-0.09	0.043	-0.01	0.043	0.04
NH <sub>3</sub> I	0.39	0.115	-0.02	0.093	0.04	0.064	0.06
NH <sub>3</sub> II	0.39	0.057	-0.08	0.064	0.01	0.050	0.05
NH <sub>3</sub> III	0.39	0.021	-0.12	0.021	-0.03	0.029	0.03

5. FH.

Die Concentrationen waren:

$$\begin{aligned} \text{I} &= 36 \% \\ \text{II} &= 18 \\ \text{III} &= 0.7 \\ \text{IV} &= 0.036 \end{aligned}$$

Für Lösung IV ist  $\Sigma = 0$ .

B	a	FH I $b = 0.23$		FH II $b = 0.37$		FH III $b = 0.39$	
		$\Sigma$	B S	$\Sigma$	B S	$\Sigma$	B S
KOH I	0.56	0.205	-0.12	0.148	-0.04	0.035	-0.13
KOH II	0.39	0.120	-0.04	0.092	0.07	0.028	0.03
KOH III	0.39	0.049	-0.11	0.049	0.03	0.014	0.01
NaOH I	0.47	0.163	-0.08	0.120	0.02	0.042	-0.04
NaOH II	0.39	0.134	-0.03	0.106	0.09	0.021	0.02
NaOH III	0.39	0.106	-0.05	0.057	0.04	0.014	0.01
NH <sub>3</sub> I	0.39	0.071	-0.09	0.028	0.01	0.007	0.01
NH <sub>3</sub> II	0.39	0.035	-0.12	0.021	0	0	0
NH <sub>3</sub> III	0.39	0.021	-0.14	0.007	-0.01	0	0

## 6. JH.

Die Concentrationen waren:

$$I = 9 \text{ ‰}$$

$$II = 0.18$$

Für Lösung II war schon  $\Sigma = 0$ .

B	a	JH I $b = 0.28$	
		$\Sigma$	B S
KOH I	0.56	0.050	-0.23
KOH II	0.39	0.029	-0.08
KOH III	0.39	0.007	-0.10
NaOH I	0.47	0.050	-0.14
NaOH II	0.39	0.042	-0.07
NaOH III	0.39	0.029	-0.08
NH <sub>3</sub> I	0.39	0.014	-0.10
NH <sub>3</sub> II	0.39	0	-0.11
NH <sub>3</sub> III	0.39	0	-0.11

7.  $C_2H_2O_4$ .

Es wurden untersucht die Concentrationen:

- I = 7 % (wasserfreie Oxalsäure)  
 II = 0.7 »  
 III = 0.1 »

Lösung III gab  $\Sigma = 0$  in allen Combinationen.

B	a	$C_2H_2O_4$ I b = 0.49		$C_2H_2O_4$ II b = 0.39	
		$\Sigma$	B S	$\Sigma$	B S
KOH I	0.56	0.066	0	0.044	-0.13
KOH II	0.39	0.066	0.17	0.036	0.04
KOH III	0.39	0.029	0.13	0.014	0.01
Na OH I	0.47	0.080	0.10	0.044	-0.04
Na OH II	0.39	0.073	0.17	0.044	0.04
Na OH III	0.39	0.036	0.14	0.036	0.04
NH <sub>3</sub> I	0.39	0.021	0.12	0.014	0.01
NH <sub>3</sub> II	0.39	0.021	0.12	0	0
NH <sub>3</sub> III	0.39	0	0.10	0	0

8.  $C_2H_4O_2$ .

Die Concentrationen der Säure waren:

- I = 100 %  
 II = 6  
 III = 0.6  
 IV = 0.06

Lösung IV ergab  $\Sigma = 0$ .

B	a	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> I b = 0·29		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> II b = 0·39		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> III b = 0·39	
		Σ	B S	Σ	B S	Σ	B S
KOH I	0·56	0·080	-0·19	0·058	-0·11	0·029	-0·14
KOH II	0·39	0·044	-0·06	0·036	0·04	0·022	0·02
KOH III	0·39	0·022	-0·08	0·007	0·01	0·014	0·01
NaOH I	0·47	0·058	-0·12	0·051	-0·03	0·029	-0·05
NaOH II	0·39	0·044	-0·06	0·036	0·04	0·029	0·03
NaOH III	0·39	0·029	-0·07	0·022	0·02	0·022	0·02
NH <sub>3</sub> I	0·39	-0·036	-0·14	0	0	0	0
NH <sub>3</sub> II	0·39	-0·014	-0·11	0	0	0	0
NH <sub>3</sub> III	0·39	0	-0·10	0	0	0	0

Die vorstehenden Tabellen lassen in Bezug auf die bei der Reaction von Säuren auf Basen auftretenden Potentialdifferenzen eine Reihe von Gesetzmässigkeiten erkennen, die, wenigstens zum Theil, auch in den Wärmetönungen der Neutralisationsphänomene ihr Analogon finden. Vor Allem fällt auf, dass — mit einer einzigen Ausnahme — alle Basen in Contact mit Säuren negativ, letztere dagegen positiv elektrisch werden, dass sich also diesen gegenüber die Basen ebenso verhalten wie die Metalle. (Es bezieht sich dies natürlich auf die Werthe  $\Sigma$ , also auf die Reaction zwischen Base und Säure, abgesehen von eventuellen Verdünnungseffecten.) Eine Ausnahme von dieser Regel macht von allen untersuchten Combinationen nur die Essigsäure in Verbindung mit NH<sub>3</sub>; hier wird die Säure schwach negativ gegen die Base, doch ist der Effect ein so geringer, dass er überhaupt nur bei der stärksten Concentration der Säure wahrnehmbar wird.

Ein wesentlicher Unterschied gegen das Verhalten der Metalle in Säuren zeigt sich aber hier in dem grossen Einfluss der Concentration auf die erzeugten Potentiale. Zwar sind auch die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten von den Concentrationen abhängig, allein innerhalb grosser Intervalle doch nur in geringem Masse; und zwar gilt dies sowohl für die Concentrationen der Flüssigkeiten als auch für

die der Metalle, z. B. in den Amalgamen. Bei den vorstehenden Untersuchungen dagegen spielen die Concentrationen eine hervorragende Rolle, so dass von einer bestimmten Potentialdifferenz zwischen einer Base und Säure auch nicht angenähert die Rede sein kann, ohne Rücksicht auf eine bestimmte Concentration.

Man sieht dies in sehr auffallender Weise wenn man die Zahlen irgend einer der vorstehenden Tabellen in verticalen oder horizontalen Reihen verfolgt; combinirt man eine bestimmte Säure mit verschiedenen concentrirten Lösungen derselben Base, so wächst die Potentialdifferenz ausnahmslos mit zunehmender Concentration der letzteren, und zwar in den meisten Fällen sehr bedeutend, oft um das Vier- bis Fünffache. Combinirt man dagegen eine bestimmte Base mit verschiedenen concentrirten Lösungen einer Säure, so ist das Verhalten etwas anders; in vielen Fällen tritt auch hier ein constantes Anwachsen der Potentiale mit der Concentration ein, in anderen dagegen zeigt sich ein deutliches Maximum bei einer mittleren Verdünnung der Säure. Die  $H_2SO_4$  liefert dafür ein deutliches Beispiel; die drei Lösungen I, II, III derselben geben mit NaOH die folgenden Werthe:

mit NaOH I	mit NaOH II	mit NaOH III
I = 0·219	I = 0·099	I = 0·071
II = 0·134	II = 0·127	II = 0·085
III = 0·099	III = 0·085	III = 0·056

und ähnlich verhalten sich mehrere der untersuchten Säuren; während mit der concentrirten Base der Gang ein ganz regelmässiger ist, zeigen die verdünnten Lösungen deutliche Maxima.

Solche Maxima zeigen von den untersuchten Combinationen die folgenden:

$H_2SO_4$  mit KOH III, NaOH II und NaOH III.

$HNO_3$  mit NaOH III und  $NH_3$  III.

$BrH$  mit KOH III,  $NH_3$  II und  $NH_3$  III.

$H_2C_2O_4$  mit NaOH III.

Keine Maxima dagegen zeigen:  $ClH$ ,  $FH$  und  $C_2H_4O_2$ .

Dieses Verhalten steht allem Anscheine nach in einem innigen Zusammenhange mit den Wärmephänomenen bei

Neutralisation der Säuren; J. Thomsen<sup>1</sup> fand bei Untersuchung der bei Bildung basischer oder saurer Salze auftretenden Wärmetönungen ein ganz analoges Verhalten, indem eine allmälige Vermehrung der Base auch die Wärmetönung regelmässig steigerte, eine Vermehrung der Säure dagegen in vielen Fällen zu Maximis führte.

Besonders deutlich tritt dieses Verhalten auch hier bei der  $H_2SO_4$  hervor. J. Thomsen fand solche Maxima bei  $H_2SO_4$  und  $H_2C_2O_4$ , dagegen keine bei  $ClH$ ,  $FH$ ,  $BrH$  und  $C_2H_4O_2$ . Die Salpetersäure wurde nicht untersucht. Es stimmen also bis auf  $BrH$  die Substanzen in elektrischer wie thermischer Hinsicht qualitativ überein.

Vergleicht man die untersuchten Basen in Bezug auf ihren Wirkungsgrad untereinander, so findet man zwischen  $KOH$  und  $NaOH$  keinen wesentlichen Unterschied, gegen beide steht jedoch  $NH_3$  in der Intensität der Wirkung merklich zurück. Auch die Säuren untereinander zeigen ein ziemlich ähnliches Verhalten, nur die Oxal- und Essigsäure geben bedeutend geringere Effecte.

Die Gruppe der Halogenwasserstoffsäuren zeigt insoferne eine gewisse Regelmässigkeit als — auf gleichen Procentgehalt bezogen — die Wirksamkeit derselben mit steigendem Atomgewicht des Halogens constant abnimmt. So sind z. B. die Potentialdifferenzen bei Combination von  $KOH$  I mit  $FH$ ,  $ClH$ ,  $BrH$  und  $JH$  für eine je 9<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige Lösung derselben, der Reihe nach: 0·085, 0·075, 0·070 und 0·050.

Bezieht man aber nicht auf gleichen Procentgehalt, sondern auf gleiche Anzahl gelöster Moleküle der Säure, so erhält man (unter Weglassung von  $JH$ , wofür das Beobachtungsmateriale ein zu beschränktes ist) die folgenden Relativzahlen:

NaOH I	KOH I	$NH_3$ I
$ClH$ . . . . . 213	$BrH$ . . . . . 165	$ClH$ . . . . . 132
$BrH$ . . . . . 180	$ClH$ . . . . . 115	$BrH$ . . . . . 100
$FH$ . . . . . 65	$FH$ . . . . . 85	$FH$ . . . . . 16

<sup>1</sup> J. Thomsen, Thermochem. Unters. I.

Es hängt also hier die Reihenfolge der Wirksamkeit der Säuren von der Natur der Base ab.

Ausser der vorstehend erwähnten allgemeinen Analogie scheint eine innigere Beziehung zwischen den thermischen und elektrischen Vorgängen bei der Bildung der Salze nicht zu bestehen.

---