

# Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

---

1882. Heft I.

---



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1882.

~  
In Commission bei G. Franz.



# Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

---

Mathematisch-physikalische Classe.

---

Sitzung vom 5. November 1881.

---

Herr von Beetz legte eine Arbeit vor:

„Ueber Spannungsdifferenzen zwischen einem Metall und Flüssigkeiten verschiedener Concentration. Von Erasmus Kittler.“

In einer früheren Arbeit „Spannungsdifferenzen zwischen sich berührenden Flüssigkeiten“<sup>1)</sup> habe ich auf indirectem Wege die Giltigkeit des Volta'schen Spannungsgesetzes für eine Reihe von Flüssigkeiten nachgewiesen.

Es hatte sich gezeigt, dass dasselbe aufrecht erhalten bleibt, wenn irgend drei wässerige Lösungen  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  der Chloride: Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium und Chlornickel unter sich, oder je zwei derselben mit destillirtem Wasser oder einer Kupfersulfat-Lösung in Berührung treten.

---

1) Sitzungsbericht der kgl. b. Akademie der Wissensch. 1881, p. 113 ff. Wiedemann's Ann. 1881, XII; p. 572 ff.

Nachstehende Untersuchung hat den Zweck, eine Reihe weiterer Chloride, nämlich

Chlorlithium, Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlormangan

in das Bereich der Betrachtung zu ziehen.

Es sei mir gestattet, hier nochmals kurz auf die Art der Beweisführung zurückzukommen. Will man prüfen, ob drei Flüssigkeiten  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  sich in eine Spannungsreihe ordnen oder nicht, so bestimmt man nacheinander die elektromotorischen Kräfte  $a$ ,  $b$ ,  $c$  der Combinationen

$$M|F_1 + F_1|F_3 + F_3|M = a,$$

$$M|F_2 + F_2|F_3 + F_3|M = b,$$

$$M|F_1 + F_1|F_2 + F_2|M = c.$$

Ergibt die Beobachtung eine Uebereinstimmung der Differenz  $a - b$  mit der Grösse  $c$ , so findet die Beziehung statt:

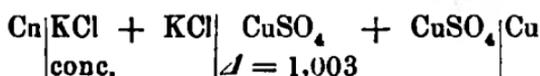
$$F_1|F_3 + F_3|F_2 = F_1|F_2;$$

ist dagegen  $c$  von  $a - b$  verschieden, so befolgen die 3 Flüssigkeiten das Spannungsgesetz nicht.

Die Ermittlung der elektromotorischen Kräfte von Elementen aus einem Metall und zwei Flüssigkeiten ist mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft; handelt es sich ja darum, verschiedene Stücke des dazu verwandten Metalls in vollständiger Gleichmässigkeit herzustellen.

Ueber die Art, wie es mir gelungen ist, diese Schwierigkeit zu überwinden, habe ich in der Einleitung zu der oben citirten Abhandlung schon berichtet; ich verweise auf dieselbe auch betreffs der Anordnung und Ausführung der elektrometrischen Messungen selbst. Die dort er-

wähnte Zamboni'sche Säule, die sich so lange Zeit als sehr constant erwiesen hatte, war unbrauchbar geworden, und ich musste zu einem Teile meiner Untersuchungen eine neue verwenden, die unter dem Einflusse der Luftfeuchtigkeit ziemlich bedeutend variierte. Doch hatte ich die Genugthuung, auch damit sehr übereinstimmende Resultate zu erzielen, wie nachfolgende Tabelle über die elektromotorische Kraft der Combination



bezeugen dürfte.

Zeit der Beobachtung	Scalen-ausschlag für obige Comb. in Doppel-millimetern	Scalen-ausschlag für 1 Daniell. 2 in Abstand	Elektrom. Kraft der obigen Comb. für D = 1	Bemerkungen
26. Jan. 1881	32,8	104,7	0,316	Vom 20. Mai ab diente zur Ladung der Elektrometernadel wieder die bei der früheren Arbeit verwendete Zamboni'sche Säule.
7. Febr. „	25,6	81,1	0,316	
	25,7	81,1	0,317	
19. Febr. „	27,6	87,0	0,317	
	27,6	87,0	0,317	
12. März „	26,6	85,0	0,314	
20. Mai „	23,3	74,2	0,314	
	23,4	74,2	0,315	
	23,1	74,0	0,312	
	23,2	74,0	0,314	
2. Juni „	23,7	74,7	0,317	
	23,7	74,7	0,317	
18. Juni „	23,2	74,2	0,313	
	23,2	74,2	0,313	
		Mittel	0,315 D	

Die einzelnen Messungen stimmen unter sich noch bedeutend besser, als die früher gegebenen Zahlen, was hauptsächlich dem Umstande zuzuschreiben ist, dass zur Ermittlung ein und derselben Grösse meist sehr viele Beobachtungen dienen mussten.

Zur Verbindung der getrennt stehenden Flüssigkeiten benützte ich teilweise noch Heber, die an den Endflächen mit Pergamentpapier verschlossen waren. Um der mühseligen und zeitraubenden Arbeit des Unterbindens überhoben zu sein, liess ich mir Heber anfertigen, die an den Enden mit Capillarröhren versehen waren, so dass die Lösungen unmittelbar in Berührung treten konnten. Wiederholt angestellte Versuche liessen einen merkbaren Einfluss der früher benützten Membran nicht erkennen.

Beobachtungen mit destillirtem Wasser wurden soviel als möglich vermieden; an dessen Stelle trat eine verdünnte Kupfervitriollösung vom spec. Gewicht 1,003 bis 1,004, die einerseits nicht mehr die Unbeständigkeit des dazu verwandten Wassers erkennen, andererseits aber auch nicht ein Auskrystallisiren des Salzes befürchten liess. Die specifischen Gewichte der Lösungen wurden mit einer neuen sehr empfindlichen Mohr'schen Wage bestimmt. Eine Controlmessung ergab für verdünnte Schwefelsäure

a) mit dem Pyknometer . . 1,0899 bei 15°6,

b) mit der Mohr'schen Wage 1,0895 bei 15°8,

d. h. eine Abweichung erst in der vierten Decimale.

---

**Kaliumchlorid: KCl.****A) Spezifische Gewichte der Lösungen.**

Gewichtsteile KCl + 100 G. T. H <sub>2</sub> O	Gew.-T. KCl in 100 G. T. der Lösung	Spezifisches Gewicht			
		Eigene Beobachtung		Berechnet durch lineare Interp. aus den Tabellen Gerlach's <sup>2)</sup>	
conc. bei 17°5 bei 18°		1,1720	17°5	1,1723	15°
		1,1728	19°2		
		1,1730	18°		
25	20,0	1,135	16°7	1,1361	15°
20	16,666	1,111	16°7	1,1123	15°
20	16,666	1,111	17°0		
12	10,714	1,070	17°0	1,0707	15°
5	4,762	1,0305	17°0	1,0310	15°
2	1,961	1,0124	17°8	1,0128	15°
0,5	0,498	1,0030	18°0	—	—

**B) Elektromotorische Kraft der Combination**

für verschiedenprocentige Lösungen von Chlorkalium bei gleichbleibender Kupfersulfatlösung.

$$\text{CuSO}_4: \Delta = 1,0030 \text{ bei } 18^\circ 5.$$

$$\Delta = 1,0038 \text{ bei } 17^\circ 5.$$

Als Einheit gilt die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elements: amalgamirtes, chemisch reines Stängenzink in ver-

2) Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie, VIII. 1869; p. 281.

dünnter Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,073 bei 16°3, chemisch reines Kupfer (in Drahtform) in concentrirter Kupfervitriol-Lösung. Das Kupfer ist dabei zur Erde abgeleitet ( $\overline{\text{Cu}}$ ); die Richtung, in der bei dieser Anordnung die Nadel abgelenkt wird, ist für sämmtliche Messungen als positiv bezeichnet

I. KCl, concentrirte Lösung.	III. 20 G.T. KCl + 100 G.T. H <sub>2</sub> O
0,316	0,261
0,316	0,263
0,317	0,263
0,317	0,263
0,317	0,259
0,314	0,263
0,314	0,261
0,315	0,263
0,312	2,263
0,314	Mittel 0,262 D
0,317	
0,317	IV. 12 G.T. KCl + 100 G.T. H <sub>2</sub> O
0,313	0,234
0,313	0,237
Mittel 0,315 D	0,234
	0,237
	0,235
II. 25 Gew. T. KCl + 100 G.T. H <sub>2</sub> O	0,232
0,274	0,233
0,275	0,235
0,278	Mittel 0,235 D
0,274	
0,273	V. 5 G.T. KCl + 100 G.T. H <sub>2</sub> O
0,279	0,200
Mittel 0,276 D	0,198

0,199	VII. 0,5 G.T. KCl + 100 G.T. H <sub>2</sub> O
0,199	0,127
0,200	0,129
0,200	0,129
0,199	0,128
<hr/> Mittel 0,199 D.	0,128
	0,129
	0,129

VI. 2 G.T. KCl + 100 G.T. H<sub>2</sub>O

0,169
0,169
0,169
0,167
0,167
0,167
0,168
0,168
0,168

---

Mittel 0,168 D.

---

Mittel 0,128 D.

## VIII. Destillirtes Wasser

0,046
0,047
0,047

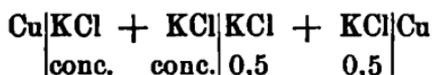
---

Mittel 0,047 D.

Zusammenstellung:  $Cu|KCl + KCl|CuSO_4 + CuSO_4|\bar{C}u$ .

Gew. T. KCl + 100 Gew. T. H <sub>2</sub> O	Elektr. Kraft D = 1
34,2	0,315
25,0	0,276
20,0	0,262
12,0	0,235
5,0	0,199
2,0	0,168
0,5	0,128
0,0	0,047

Aus diesen Beobachtungen berechnet sich die elektrom. Kraft des Elements



als: 0,315 D — 0,128 D = 0,187 D.

Die directe Beobachtung für den Potentialunterschied obiger Combination ergab die beiden Werte

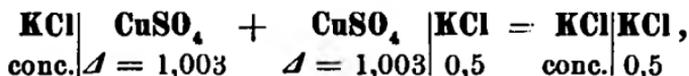
0,186  
0,187  

---

im Mittel 0,187 D,

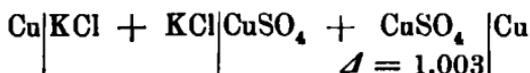
d. h. eine vollständige Uebereinstimmung.

Es ist daher

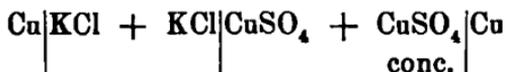


wie schon früher gezeigt wurde.

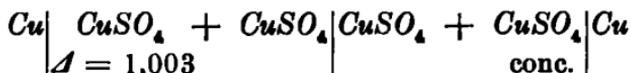
Aus der elektr. Kraft des Elements



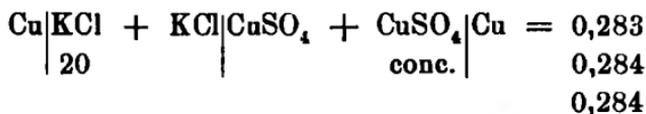
lässt sich leicht diejenige der Combination



berechnen, wenn man den Wert



kennt. Die Ermittlung dieser kleinen Potentialdifferenz geschah indirect. Hierauf beziehen sich folgende Messungen:



Mittel 0,284.

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} + \text{KCl} \\ 20 \end{array} \right| \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \left| \text{Cu} = 0,262. \right. \\ \left. \Delta = 1,003 \right.$$

Durch Subtraction

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ \Delta = 1,003 \end{array} \right| \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \left| \text{Cu} = 0,022 \text{ D.} \right. \\ \left. \text{conc.} \right.$$

Das spec. Gewicht der bei 17° conc. CuSO<sub>4</sub>-Lösung war

$$1,198 \text{ für } t = 17^\circ.$$

Eine andere Beobachtungsreihe ist folgende:

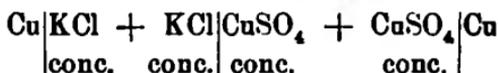
$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{NaCl} + \text{NaCl} \\ \Delta = 1,024 \cdot 18^{05} \end{array} \right| \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \left| \text{Cu} = 0,208 \right. \\ \left. \begin{array}{c} 1,1965 \cdot 16^{08} \\ 0,209 \\ 0,206 \end{array} \right. \\ \hline \text{Mittel } 0,208 \text{ D.}$$

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{NaCl} + \text{NaCl} \\ \Delta = 1,024 \cdot 18^{05} \end{array} \right| \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \left| \text{Cu} = 0,185 \right. \\ \left. \begin{array}{c} 1,0038 \cdot 17^{05} \\ 0,186 \\ 0,183 \\ 0,185 \end{array} \right. \\ \hline \text{Mittel } 0,185 \text{ D}$$

d. i.

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ \Delta = 1,0038 \end{array} \right| \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \left| \text{Cu} = 0,023 \text{ D. } ^3) \right. \\ \left. \text{conc.} \right.$$

Will man also z. B die elektrom. Kraft




---

3) Richtung des Stromes von der verdünnten zur conc. Lösung; vgl. A. Eccher, N. Cim. (3) 5. p. 5-34. 1879. Beibl. 3. p. 518. J. Moser, Wiedem. Ann. 3. p. 218 1878.

kennen, so braucht man nur zu dem oben gefundenen Werte 0,315 D addiren 0,023 D, was die Grösse 0,338 D ergibt. 4)

**C) Elektromotorische Kraft der Combination**



für verschiedenprozentige Lösungen von Chlorkalium bei gleichbleibender Schwefelsäure.

$$\text{H}_2\text{SO}_4 : \mathcal{A} = 1,067. 19^\circ.$$

I. KCl, conc. Lösung.	0,226
0,284	0,229
0,287	0,230
Mittel 0,286 D. 5)	0,230
	0,229
	0,227
II. 25 T. KCl + 100 H <sub>2</sub> O.	Mittel 0,228 D.
0,246	
0,244	
0,244	IV. 12 T. KCl + 100 H <sub>2</sub> O.
0,244	0,190
0,245	0,194
Mittel 0,245 D.	0,193
	0,194
III. 20 T. KCl + 100 H <sub>2</sub> O.	Mittel 0,193 D.
0,229	
0,229	V. 5 T. KCl + 100 H <sub>2</sub> O.
0,227	0,148
0,226	0,151

4) In der früheren Arbeit ist der Wert 0,341 D. angegeben.

5) In der früheren Arbeit: 0,285 D.

<p>0,152 0,152 0,148 0,150 0,150</p> <hr style="width: 20%; margin-left: 0;"/> <p>Mittel 0,150 D.</p>	<p>VII. 0,5 T. KCl + 100 H<sub>2</sub>O.</p> <p>0,042 0,042 0,039 0,041 0,039 0,041</p> <hr style="width: 20%; margin-left: 0;"/> <p>Mittel 0,041 D.</p>
<p>VI. 2 T. KCl + 100 H<sub>2</sub>O.</p> <p>0,103 0,101 0,103 0,101 0,101 0,102 0,102</p> <hr style="width: 20%; margin-left: 0;"/> <p>Mittel 0,102 D.</p>	<p>VIII. H<sub>2</sub>O.</p> <p>— 0,135 — 0,136 — 0,135 — 0,137</p> <hr style="width: 20%; margin-left: 0;"/> <p>Mittel — 0,136 D.</p>

Zusammenstellung:  $Cu|KCl + KCl|H_2SO_4 + H_2SO_4|\bar{Cu}$ .

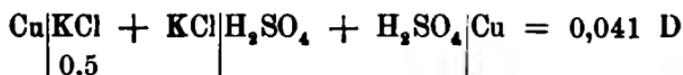
Gew. T. KCl + 100 T. H <sub>2</sub> O	Elektrom. Kraft D = 1
34,2	0,286
25,0	0,245
20,0	0,228
12,0	0,193
5,0	0,150
2,0	0,102
0,5	0,041
0,0	— 0,136

Durch Subtraction der beiden Gleichungen

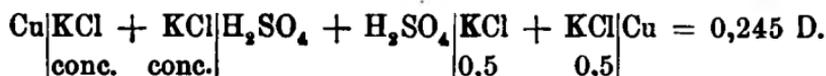
$$Cu|KCl + KCl|H_2SO_4 + H_2SO_4|Cu = 0,286 D$$

conc.

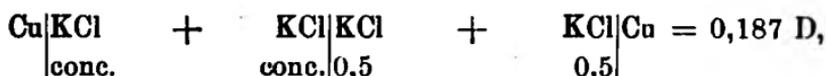
und



erhält man die Beziehung:



Vergleicht man damit das früher gewonnene Resultat



so findet man, dass



d. h. dass das Spannungsgesetz nicht gilt für verschiedenproc. Chlorkaliumlösungen in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure.

Wenn man in ein rechtwinkliges Coordinatensystem die Gewichtsteile KCl, die mit 100 Gew. T.  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Lösung vereinigt sind, als Abscissen einträgt, als Ordinaten aber die entsprechenden elektromotorischen Kräfte der Combinationen



bez.



so erhält man die in der beigegebenen Tafel gezeichneten Curven. Dieselben gestatten eine klare Uebersicht über die Aenderung der elektrom. Kraft beider Ketten mit Abnahme des Procentgehalts. Etwa bis zur Abscisse 12 verlaufen beide Curven geradlinig, d. h. die elektromotorische Kraft nimmt proportional mit dem Chlorkaliumgehalt der Lösung ab; dann erfolgt der Abfall ziemlich rasch, und

während die Curve für  $\text{CuSO}_4$  die Abscissenaxe nicht erreicht, schneidet die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Curve dieselbe ziemlich nahe am Nullpunct und reicht noch ziemlich weit in's Negative. Im Element



geht der Strom also immer von der Chlorkaliumlösung zu  $\text{CuSO}_4$ , und die Stromesrichtung bleibt erhalten, wenn man an Stelle von  $\text{KCl}$  destillirtes Wasser treten lässt; im Elemente



dagegen tritt nahe am Nullpunct eine Umkehr in der Richtung des Stromes ein: derselbe geht von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu der sehr verdünnten Chlorkaliumlösung, bez. Wasser.

Die Ordinattendifferenz beider Curven beträgt für den Sättigungspunct 0,029 D, für den Nullpunct 0,183 D. Es nimmt also die elektromotorische Kraft der Combination



mit Verdünnung der Chlorkaliumlösung rascher ab, als diejenige der Kette



ein Beweis für die Ungiltigkeit des Spannungsgesetzes zwischen Lösungen von  $\text{KCl}$ ,  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die soeben erwähnten Ordinattendifferenzen gewinnen eine weitere Bedeutung dadurch, dass man sie mit der elektromotorischen Kraft einer andern Combination



im Zusammenhang bringt.

Zur Ermittlung dieser Grösse dienten die Flüssigkeiten

$H_2SO_4$  und  $CuSO_4$  - Lösung in gleicher Zusammensetzung wie oben, d. h.

$H_2SO_4$  vom spec. Gewicht 1,067 bei  $19^\circ$  und

$CuSO_4$  „ „ „ 1,0038 „  $17^{u5}$ .

Die Beobachtung ergab folgende Werte:

0,109

0,112

0,112

0,108

0,107

0,107

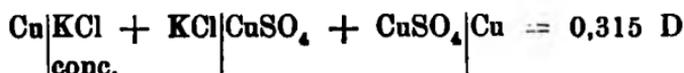
0,108

0,108

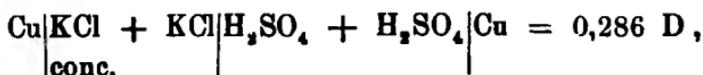
0,109

im Mittel  $\frac{0,109}{9} = 0,109$  D.

Subtrahirt man hievon die Differenz der elektromotorischen Kräfte



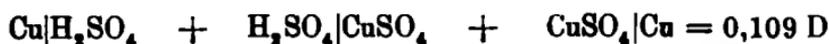
und



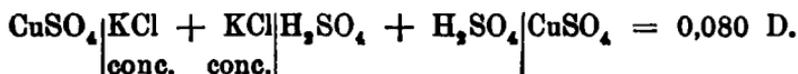
d. i.



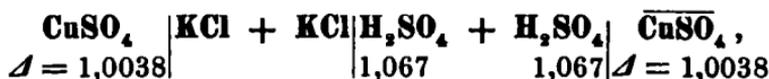
von



so resultirt die elektromotorische Kraft einer Flüssigkeitskette, nämlich



Wendet man dieses Verfahren auch auf alle übrigen Chlorkaliumlösungen an, so ergeben sich für die Kette



in der die Glieder  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unverändert bleiben, je nach dem Gehalt an Chlorkalium die elektrom. Kräfte:

Gew. T. KCl + 100 G. T. H <sub>2</sub> O	Elektrom. Kraft D = 1
34,2	0,080
25,0	0,078
20,0	0,075
12,0	0,067
5,0	0,060
2,0	0,043
0,5	0,022
0,0	— 0,074

Es nimmt also die elektrom. Kraft obiger Combination bei gleichbleibender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$ -Lösung mit Verdünnung der Chlorkaliumlösung ab.

Die soeben gefundenen Grössen, die uns einen Einblick gewähren, wie weit der Einfluss der Concentration auf eine Flüssigkeitskette sich erstreckt, lassen sich auch noch auf andere Weise ermitteln. Bestimmt man nämlich einmal die elektrom. Kraft der Combination



indem man als Heber eine der beiden Flüssigkeiten KCl

oder  $H_2SO_4$  verwendet, und dann so, dass man dazwischen  $CuSO_4$  - Lösung einschaltet, so werden die in beiden Fällen erhaltenen Zahlen von einander abweichen, da die drei in Frage kommenden Flüssigkeiten bei ihrer Berührung sich nicht in eine Spannungsreihe ordnen.

Die Differenz der beiden so ermittelten Grössen gibt die elektr. Kraft der oben besprochenen Flüssigkeitsketten.

Ich erwähne hier folgende Versuchsreihen.

$$a =$$

$$Cu|KCl|_{25} + KCl|H_2SO_4 + H_2SO_4|Cu = 0,245 D$$

$$\Delta = 1,067$$

$$b =$$

$$Cu|KCl|_{25} + KCl|CuSO_4 + CuSO_4|H_2SO_4 + H_2SO_4|Cu = 0,166$$

$$\Delta = 1,0038 \quad \Delta = 1,067$$

$$0,166$$

$$0,164$$

$$0,164$$

$$\text{Mittel } 0,165 D,$$

somit

$$a - b =$$

$$CuSO_4|KCl|_{25} + KCl|H_2SO_4 + H_2SO_4|CuSO_4 = 0,080 D,$$

$$\Delta = 1,0038 \quad \Delta = 1,067 \quad \Delta = 1,067 \quad \Delta = 1,0038$$

ein Resultat, das mit dem früher gewonnenen (0,078) sehr nahe übereinstimmt.

Für eine Chlorkaliumlösung 20 : 100 war

$$a = 0,228 D$$

$$b = \left. \begin{array}{l} 0,154 \\ 0,150 \end{array} \right\} \text{im Mittel} = 0,152 D.$$

Daher

$$a - b = 0,076 D. \text{ gegen } 0,075 D$$

der früheren Rechnung.

**Natriumchlorid: NaCl.**

Specif. Gewicht der conc. NaCl-Lösung: 1,2044 bei 16°5.

1,2043 bei 18°4.

Gerlach: 1,2043 bei 15°6)

Specif. Gewicht der verd. CuSO<sub>4</sub>-Lösung: 1,0038 bei 17°5.

Elektrom. Kraft obiger Combination:

0,305	0,302
0,302	0,300
0,302	0,302
0,301	0,300
0,300	0,300
0,300	0,300
0,304	<u>0,300</u>
0,304	Mittel 0,302 D. 7)



Spec. Gewicht der verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1,067 bei 19°.

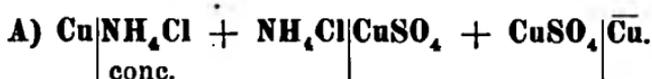
Elektrom. Kraft:

0,288
0,287
<u>0,287</u>
Mittel 0,288 D. 8)

6) Gerlach, Salzlösungen.

7) Hienach berechnet sich die elektr. Kraft obiger Kette unter Anwendung von conc. CuSO<sub>4</sub>-Lösung als 0,302 D + 0,023 D = 0,325 D (in der früheren Arbeit 0,329 D).

8) In der früheren Arbeit 0,287 D.

**Ammoniumchlorid:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .**

$\text{NH}_4\text{Cl}$ , concentrirte Lösung.  $\Delta = 1,077. 17^{\circ 5}$

$\Delta = 1,077. 18^{\circ}$

$\Delta = 1,077. 18^{\circ}$

Gerlach:  $\Delta = 1,0766. 15''^9)$

$\text{CuSO}_4$ -Lösung verdünnt.  $\Delta = 1,0030. 18^{\circ 5}$

$\Delta = 1,0038. 17^{\circ 5}$ .

Elektrom. Kraft: 0,318

0,317

0,317

0,318

0,318

0,319

0,317

Mittel 0,318 D.<sup>10)</sup>



$\text{H}_2\text{SO}_4$ , verd.  $\Delta = 1,083. 17^{\circ 5}$ .

Elektrom. Kraft 0,288

0,287

0,289

Mittel 0,288 D.

9) Gerlach, Salzlösungen.

10) Für conc.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung berechnet: 0,341 D. Der in der ersten Arbeit angegebene Wert 0,352 D bezieht sich auf eine bei  $22^{\circ}$  gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung.

**Lithiumchlorid: LiCl.**

(Im wasserfreien Zustande.)

**A) Spezifische Gewichte.**

Gew.-T. LiCl in 100 G.-T. H <sub>2</sub> O	Gew.-T. LiCl in 100 Gew.-T. der Lösung	Spezifische Gewichte			
		Eigene Beobachtung		Berechnet durch lineare Interp. aus den Tabellen Gerlach's. 11)	
conc. 18°6		1,288	18°6		
conc. 19°		1,291	19°0		
conc. 15°	43,2	—	—	1,2827	15°
30,07	23,118	1,130	18°	1,137	15°
19,86	16,569	1,093	18°	1,096	15°
9,95	9,050	1,051	17°5	1,051	15°
5,02	4,780	1,027	18°5	1,028	15°
1,00	0,990	1,005	18°5	—	—
0,136	0,136	1,001	17°5	—	—
0,022	0,022	—	—	—	—

**B) Elektromotorische Kraft der Combination**

verschiedenprocentige Lösungen von Chlor-  
hin in bei gleichbleibender CuSO<sub>4</sub>-Lösung.

CuSO<sub>4</sub>, verdünnt.  $\Delta = 1,003$ . 18°5.

I. LiCl, conc.	0,310
0,306	0,312
0,307	0,308
0,307	0,309
0,304	<u>0,308</u>
	Mittel 0,308 D

11) Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie, VIII. 1869; p. 281.

<p>II. 30,07 LiCl + 100 H<sub>2</sub>O</p> <p style="padding-left: 40px;">0,277</p> <p style="padding-left: 40px;">0,279</p> <p style="padding-left: 40px;">0,277</p> <hr style="width: 20%; margin-left: 20px;"/> <p>Mittel 0,278 D.</p>	<p>V. 5,02 LiCl + 100 H<sub>2</sub>O.</p> <p style="padding-left: 40px;">0,207</p> <p style="padding-left: 40px;">0,204</p> <p style="padding-left: 40px;">0,208</p> <p style="padding-left: 40px;">0,207</p> <p style="padding-left: 40px;">0,206</p> <p style="padding-left: 40px;">0,206</p> <p style="padding-left: 40px;">0,208</p> <hr style="width: 20%; margin-left: 20px;"/> <p>Mittel 0,207 D.</p>
<p>III. 19,86 LiCl + 100 H<sub>2</sub>O.</p> <p style="padding-left: 40px;">0,257</p> <p style="padding-left: 40px;">0,253</p> <p style="padding-left: 40px;">0,252</p> <p style="padding-left: 40px;">0,257</p> <hr style="width: 20%; margin-left: 20px;"/> <p>Mittel 0,255 D.</p>	<p>VI. 1,00 LiCl + 100 H<sub>2</sub>O.</p> <p style="padding-left: 40px;">0,165</p> <p style="padding-left: 40px;">0,168</p> <p style="padding-left: 40px;">0,168</p> <hr style="width: 20%; margin-left: 20px;"/> <p>Mittel 0,167 D.</p>
<p>IV. 9,95 LiCl + 100 H<sub>2</sub>O.</p> <p style="padding-left: 40px;">0,227</p> <p style="padding-left: 40px;">0,225</p> <p style="padding-left: 40px;">0,226</p> <hr style="width: 20%; margin-left: 20px;"/> <p>Mittel 0,226 D.</p>	<p>VII. 0,136 LiCl + 100 H<sub>2</sub>O.</p> <p style="padding-left: 40px;">0,097</p> <p style="padding-left: 40px;">0,098</p> <p style="padding-left: 40px;">0,100</p> <hr style="width: 20%; margin-left: 20px;"/> <p>Mittel 0,098 D.</p>

Zusammenstellung:  $Cu|LiCl + LiCl|CuSO_4 + CuSO_4|\overline{Cu}$ .

Gew.-T. LiCl + 100 G.-T. H <sub>2</sub> O	Elektrom. Kraft D = 1
conc.	0,308
30,07	0,278
19,86	0,255
9,95	0,226
5,02	0,207
1,00	0,167
0,136	0,098

C)  $\text{Cu}|\text{LiCl}_2 + \text{LiCl}_2|\text{LiCl}_2 + \text{LiCl}_2|\overline{\text{Cu}}$ .

I. conc.: 0,022.	VI. 30,07 : 1,00.
0,223	0,112 D
0,222	
<hr/>	
Mittel 0,223 D	VII. 19,86 : 0,136.
	0,156
II. conc.: 0,136.	0,159
0,208	0,159
0,208	0,159
0,210	0,157
<hr/>	0,159
Mittel 0,209 D	<hr/>
	Mittel 0,158 D
III. conc.: 5,02.	VIII. 9,95 : 0,022.
0,101	0,143
0,101	0,139
<hr/>	0,144
Mittel 0,101 D	0,140
	<hr/>
IV. conc.: 9,95.	Mittel 0,142 D
0,079	
0,082	IX. 9,95 : 0,136.
0,079	0,123
<hr/>	0,125
Mittel 0,080 D	0,126
	0,129
V. 30,07 : 0,136.	0,128
0,182	<hr/>
0,181	Mittel 0,126 D
0,182	
0,177	X. 5,02 : 0,022.
0,177	0,118
<hr/>	0,118
Mittel 0,180 D	

0,118	0,107
0,121	0,108
0,120	0,109
0,121	Mittel 0,107 D
0,120	
0,125	
0,123	XII. 1,00 : 0,022.
Mittel 0,121 D	0,086
	0,084
XI. 5,02 : 0,136.	0,083
0,104	0,083
0,105	0,082
0,107	Mittel 0,084 D.



$\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\mathcal{A} = 1,067$  bei  $19^\circ$ .

Elektrom. Kraft	0,322
	0,323
	0,323
	0,322
Mittel	0,323 D.



Tabelle über die elektromot. Kräfte der Combination  
 $Cu|LiCl_a + LiCl_a|LiCl_b + LiCl_b|Cu.$

$L_a$	$L_b$	Elektromotorische Kraft, $D = 1$		
		Beobachtet	Berechnet	
			$L_a, L_b, CuSO_4$	$L_a, L_b, L_c$
conc.	0,022	0,223	—	—
	0,136	0,209	0,210	—
	1,00	—	0,141	0,139
	5,02	0,101	0,101	0,102 ; 0,102
	9,95	0,080	0,082	0,081 ; 0,083
	19,86	—	0,053	0,051
	30,07	—	0,030	0,029
30,07	0,022	—	—	—
	0,136	0,180	0,180	—
	1,00	0,112	0,111	—
	5,02	—	0,071	0,073
	9,95	—	0,052	0,054
	19,86	—	0,023	0,022
19,86	0,022	—	—	—
	0,136	0,158	0,157	—
	1,00	—	0,088	—
	5,02	—	0,048	0,051
	9,95	—	0,029	0,032
9,95	0,022	0,142	—	0,143
	0,136	0,126	0,128	0,129
	1,00	—	0,059	0,058
	5,02	—	0,019	0,021 ; 0,021 ; 0,019
	5,02	0,121	—	0,122
5,02	0,136	0,107	0,109	0,108
	1,00	—	0,040	0,037
	1,00	0,084	—	—
1,00	0,136	—	0,069	0,068
	0,136	—	—	0,014 ; 0,016 ; 0,014

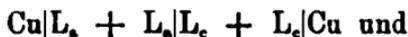
Vorstehende Tabelle enthält unter der Bezeichnung  $L_a$  und  $L_b$  die in der Kette



angewendeten Chlorlithiumlösungen. Die in der ersten Rubrik angegebenen elektromot. Kräfte entstammen der directen Beobachtung; in den beiden anderen Rubriken sind dieselben berechnet, und zwar einmal durch Subtraction der zwei Combinationen



das zweite Mal aus



Die meist sehr gute Uebereinstimmung der Zahlen in den drei Rubriken lässt die Giltigkeit des Spannungsgesetzes für die Lösungen von Chlorlithium und Kupfersulfat erkennen.

---

### Calciumchlorid: $\text{CaCl}_2$ .

Das Präparat, im krystallisirten Zustande bezogen, wurde etwa 20 Mal aus concentrirter Lösung zum Auskrystallisiren gebracht und dann erst die so erhaltenen Krystalle in Lösung verwendet.

#### A) Specifiche Gewichte.

1.  $\text{CaCl}_2$ , conc. bei  $17^{\circ}5$   $\Delta = 1,418$  bei  $17^{\circ}5$ .

„ „ , conc. bei  $16^{\circ}$   $\Delta = 1,417$  bei  $18^{\circ}3$ .

Nach Gerlach:  $\Delta = 1,411$  bei  $15^{\circ}$ .<sup>12)</sup>

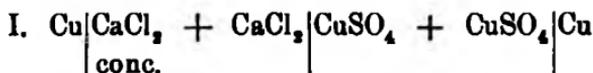
2. verdünnte Lösung  $\Delta = 1,015$  bei  $15^{\circ}6$ .

---

12) Gerlach, Salzlösungen p. 13.



Verd.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung,  $\mathcal{A} = 1,003$  bei  $18^\circ$ .



0,307

0,308

0,303

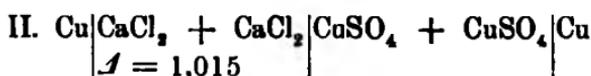
0,304

0,301

0,304

0,303

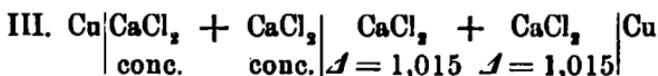
Mittel 0,304 D.



0,156

0,156

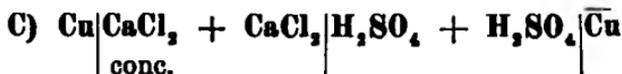
Mittel 0,156 D.



0,149

0,149

Mittel 0,149 D. (berechnet 0,148 D.)



$\text{H}_2\text{SO}_4$  vom spec. Gewicht 1,067 bei  $19^\circ$

Elektrom. Kraft:

0,335

0,334

0,334

0,335

Mittel 0,335 D.

**Strontiumchlorid:  $\text{SrCl}_2$ .**



$\text{CuSO}_4$ :  $\mathcal{A} = 1,0038$  bei  $17^\circ 3$ .

I. concentrirte  $\text{SrCl}_2$ -Lösung;  $\mathcal{A} = 1,370$  bei  $17^\circ 5$ .

Nach Gerlach 1,368 bei  $15^\circ$ .<sup>13)</sup>

Elektrom. Kraft:

0,291

0,290

0,289

0,290

Mittel 0,290 D.

II.  $\text{SrCl}_2$ , der Conc. nahe;  $\mathcal{A} = 1,365$  bei  $19^\circ$ .

0,289

0,288

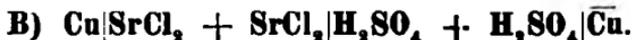
Mittel 0,289 D.

III.  $\text{SrCl}_2$ , der Conc. nahe;  $\mathcal{A} = 1,360$  bei  $17^\circ 8$ .

0,285

0,283

Mittel 0,284 D.



$\text{SrCl}_2$ , conc.;  $\mathcal{A} = 1,365$  bei  $19^\circ$ .

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , verd.;  $\mathcal{A} = 1,083$  bei  $17^\circ 5$ .

Elektrom. Kraft:

0,333

0,335

0,334

0,334

Mittel 0,334 D.

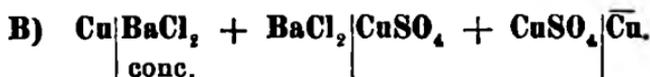
---

13) Gerlach, Salzlösungen p. 15.

Baryumchlorid:  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

## A) Spezifische Gewichte.

Gew.-T. des wasserhaltigen Salzes + 100 G.-T. $\text{H}_2\text{O}$	$\Delta$	$t^\circ$
conc. bei $16^\circ\text{S}$	1,2835 <sup>14)</sup>	$16^\circ\text{S}$
20	1,144	$13^\circ\text{S}$
10	1,077	$13^\circ\text{S}$
5	1,038	$14^\circ\text{S}$
1	1,008	$14^\circ\text{S}$
0,1	1,001	$17^\circ\text{S}$
0,019	1,000	$16^\circ\text{S}$
0,019	1,0004	$14^\circ\text{S}$



$\text{CuSO}_4$ , verd.;  $\Delta = 1,003$  bei  $18^\circ\text{S}$ .

Elektromot. Kraft:

0,253  
 0,251  
 0,248  
 0,249  
 0,253  
 0,251  
 0,251  
 0,248

Mittel 0,251 D.

14) 1,2827 bei  $15^\circ$ . Gerlach, Salzlösungen p. 14.  
 1,2837 bei  $19^\circ\text{S}$ . Kremer, Pogg. Ann. 99, p. 444.

0,254

0,254

im Mittel 0,254 D.

Ich gebe diese Zahlen unter Vorbehalt.

**Magnesiumchlorid:  $MgCl_2 + 6 H_2O$ .**

Da beim Erhitzen eine teilweise Zersetzung des Magnesiumchlorids in Oxyd und Chlorwasserstoff stattfindet, so wurde die concentrirte Lösung auf kaltem Wege bereitet.

**A) Specifiche Gewichte.**

I. Lösung, der Conc. nahe;  $\Delta = 1,329$  bei  $16^\circ$ . <sup>15)</sup>

II. Lösung, verdünnt;  $\Delta = 1,013$  bei  $13^\circ$ .

**B)  $Cu|MgCl_2 + MgCl_2|CuSO_4 + CuSO_4|\bar{Cu}$ .**

$CuSO_4$  vom spec. Gewicht 1,003 bei  $18^\circ$ .

I.  $MgCl_2$ , conc.:  $CuSO_4$  0,275

0,276

0,276

0,274

0,274

0,274

0,276

0,275

Mittel 0,275 D.

II.  $MgCl_2$ , verd.:  $CuSO_4$ .

$\Delta = 1,013$ .

0,140

0,142

Mittel 0,141 D.

15) 1,3341 bei  $15^\circ$ ; Gerlach, Salzlösungen p. 12.

III.  $\text{MgCl}_2$ , conc.:  $\text{MgCl}_2$ , verd.

0,134

0,137

Mittel 0,136 D; berechnet 0,134 D.

C)  $\text{Cu}|\text{MgCl}_2 + \text{MgCl}_2|\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4|\overline{\text{Cu}}$ .

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\Delta = 1,067$  bei  $19^\circ$ .

I.  $\text{MgCl}_2$ , conc.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

0,319

0,319

0,324

0,318

0,317

0,320

0,323

0,322

0,324

Mittel 0,321 D.

II.  $\text{MgCl}_2$ , verd.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$\Delta = 1,013$ .

0,080

0,077

0,081

0,077

0,080

0,077

Mittel 0,079 D.

mit Bezugnahme auf die pag. 15 ff. gemachten Aus-  
setzungen und mit Berücksichtigung der elektrom.  
der Combination

$\overset{,067}{\text{H}_2\text{SO}_4} + \text{H}_2\text{SO}_4|\overset{1,0038}{\text{CuSO}_4} + \text{CuSO}_4|\overline{\text{Cu}} = 0,109 \text{ D}$



II. verdünnt:  $\text{CuSO}_4$ .

$$A = 1,034.$$

0,182

0,178

0,181

---

Mittel 0,180 D.

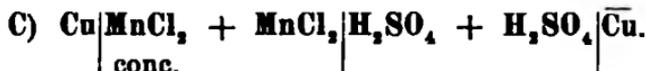
III. conc.: verd.

0,065

0,067

---

Mittel 0,066 D.; berechnet: 0,067 D.



$\text{H}_2\text{SO}_4$  vom spec. Gewicht 1,067 bei  $19^\circ$ .

I. conc., bei  $19^\circ$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4$

0,294

0,298

0,296

---

Mittel 0,296 D.

II. conc. bei  $17^\circ$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

0,293

0,290

0,295

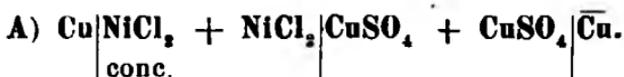
0,291

0,291

0,294

---

Mittel 0,292 D.

**Nickelchlorür:  $\text{NiCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ .**Concentrirt bei 18°.  $\Delta = 1,558$  bei 18°. $\text{CuSO}_4$ ,  $\Delta = 1,0038$  bei 17°3.

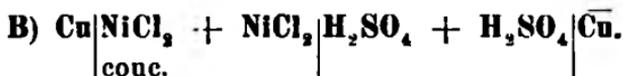
0,232

0,231

0,231

0,231

---

Mittel 0,231 D.
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom spec. Gew. 1,083 bei 17°5.

0,265

0,265

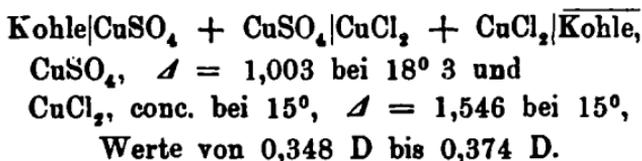
0,266

---

Mittel 0,265 D.

Gerne hätte ich auch noch die übrigen in Wasser löslichen Chloride einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Allein es stellen sich hier mancherlei Schwierigkeiten in den Weg, die mich veranlassten, diese Arbeit zunächst ruhen zu lassen. So zersetzen sich Zink- und Aluminiumchlorid, desgleichen Zinnchlorür sehr leicht in Salzsäure und das betr. Oxyd; aus Platin- und Quecksilberchlorid scheidet sich beim Einsenken von Kupferdrähten auf diesen metallisches Platin bzw. Quecksilber ab. Mit Kohlenstäben aber konnte ich bis jetzt keine gut überein-

stimmenden Resultate erzielen. So erhielt ich z. B. für die Combination



### Resultate.

I. Wenn in der Combination



für L nacheinander die concentrirten wässerigen Lösungen der Chloride:

Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammo-  
nium, Chlorlithium, Chlorcalcium, Chlor-  
strontium, Chlorbaryum, Chlormagnesium  
Chlormangan und Chlornickel

substituirt werden, so erhält man folgende elektromotorische Kräfte unter Anwendung von verdünnter CuSO<sub>4</sub>-Lösung vom spec. Gewicht 1,003 bis 1,004:

Chlorid	Elektrom. Kraft D = 1
NH <sub>4</sub> Cl	0,318
KCl	0,315
LiCl	0,308
CaCl <sub>2</sub>	0,304
NaCl	0,302
SrCl <sub>2</sub>	0,290
MgCl <sub>2</sub>	0,275
BaCl <sub>2</sub>	0,251
MnCl <sub>2</sub>	0,247
NiCl <sub>2</sub>	0,231

Die Reihe, in welche sich die genannten Chloride hiebei ordnen, bleibt dieselbe, wenn an die Stelle von Kupfersulfat destillirtes Wasser tritt.

II. Verwendet man statt der gesättigten Lösungen Verdünnungen obiger Salze, so nimmt die elektromotorische Kraft der Elemente



und



mit dem Salzgehalt der Lösung ab.

Der Einfluss der Concentration des Chlorids auf die elektromotorische Kraft der Kette ist ein sehr bedeutender; die Unterschiede werden am grössten für  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , am kleinsten für  $\text{NiCl}_2$ .

### III. Der Anordnung

$\text{Cu}_n|\text{L}_1 + \text{L}_1|\text{L}_2 + \text{L}_2|\overline{\text{Cu}} = + e (\overline{\text{Cu}} = \text{zur Erde abgeleitet})$   
entspricht ein Strom in der Richtung von  $\text{L}_1$  zu  $\text{L}_2$ .

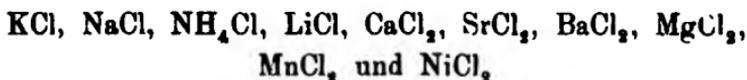
Der Strom geht also vom Chlorid zu  $\text{CuSO}_4$ , bez.  $\text{H}_2\text{O}$  und von der concentrirteren zur verdünnteren Lösung.

IV. Das Volta'sche Spannungsgesetz gilt für verschiedenprocentige Lösungen obiger Chloride in Berührung mit destillirtem Wasser und einer Kupfersulfatlösung.

### V. Die Combination



liefert für die gesättigten Lösungen der Chloride



eine andere Reihe als das Element

$\text{Cu}|\text{L} + \text{L}|\text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4|\text{Cu}$ , nämlich:

Chlorid	Specifisches Gewicht von $\text{H}_2\text{SO}_4$		Elektrom. Kraft D = 1
$\text{CaCl}_2$	1,067	19°	0,335
$\text{SrCl}_2$	1,083	17°5	0,334
$\text{LiCl}$	1,067	19°	0,323
$\text{MgCl}_2$	1,067	19°	0,321
$\text{MnCl}_2$	1,067	19°	0,294
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1,083	17°5	0,288
$\text{NaCl}$	1,067	19°	0,287
$\text{KCl}$	1,067	19°	0,286
$\text{NiCl}_2$	1,083	17°5	0,265
$\text{BaCl}_2$	1,083	17°5	(0,254)

VI. Auch hier nimmt die elektromotorische Kraft mit dem Salzgehalt der Lösung ab; doch macht sich der Einfluss des Concentrationsgrades noch stärker geltend als in den früheren Combinationen.

VII. Der Strom geht in der Kette



vom Chlorid zur Säure, bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen von der Säure zum Chlorid, bez. Wasser.

VIII. Das Spannungsgesetz gilt nicht für die Chloride in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Reihe, in welche sich die genannten Chloride hiebei ordnen, bleibt dieselbe, wenn an die Stelle von Kupfersulfat destillirtes Wasser tritt.

II. Verwendet man statt der gesättigten Lösungen Verdünnungen obiger Salze, so nimmt die elektromotorische Kraft der Elemente



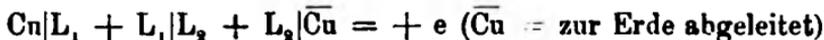
und



mit dem Salzgehalt der Lösung ab.

Der Einfluss der Concentration des Chlorids auf die elektromotorische Kraft der Kette ist ein sehr bedeutender; die Unterschiede werden am grössten für  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , am kleinsten für  $\text{NiCl}_2$ .

### III. Der Anordnung



entspricht ein Strom in der Richtung von  $\text{L}_1$  zu  $\text{L}_2$ .

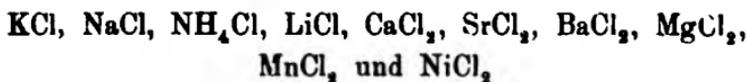
Der Strom geht also vom Chlorid zu  $\text{CuSO}_4$ , bez.  $\text{H}_2\text{O}$  und von der concentrirteren zur verdünnteren Lösung.

IV. Das Volta'sche Spannungsgesetz gilt für verschiedenprocentige Lösungen obiger Chloride in Berührung mit destillirtem Wasser und einer Kupfersulfatlösung.

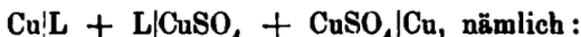
### V. Die Combination



liefert für die gesättigten Lösungen der Chloride



eine andere Reihe als das Element



Chlorid	Specificsches Gewicht von $\text{H}_2\text{SO}_4$		Elektrom. Kraft D = 1
$\text{CaCl}_2$	1,067	19°	0,335
$\text{SrCl}_2$	1,083	17°5	0,334
$\text{LiCl}$	1,067	19°	0,323
$\text{MgCl}_2$	1,067	19°	0,321
$\text{MnCl}_2$	1,067	19°	0,294
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1,083	17°5	0,288
$\text{NaCl}$	1,067	19°	0,287
$\text{KCl}$	1,067	19°	0,286
$\text{NiCl}_2$	1,083	17°5	0,265
$\text{BaCl}_2$	1,083	17°5	(0,254)

VI. Auch hier nimmt die elektromotorische Kraft mit dem Salzgehalt der L\u00f6sung ab; doch macht sich der Einfluss des Concentrationsgrades noch st\u00e4rker geltend als in den fr\u00fcheren Combinationen.

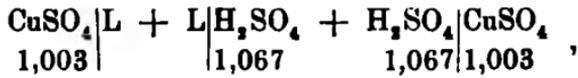
VII. Der Strom geht in der Kette



vom Chlorid zur S\u00e4ure, bei Anwendung sehr verd\u00fcnnter L\u00f6sungen von der S\u00e4ure zum Chlorid, bez. Wasser.

VIII. Das Spannungsgesetz gilt nicht f\u00fcr die Chloride in Ber\u00fchrung mit verd\u00fcnnter Schwefels\u00e4ure.

**IX. Die elektromotorische Kraft der Flüssigkeitskette**



in der die Glieder  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  constant bleiben, ändert sich beträchtlich mit dem Salzgehalt der Lösung L.

---

