

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“¹⁾ 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:

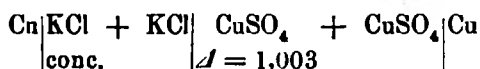
$$F_1|F_3 + F_3|F_2 = F_1|F_2;$$

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 variirte. 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 ₂ O	Gew.-T. KCl in 100 G. T. der Lösung	Spezifisches Gewicht			
		Eigene Beobachtung		Berechnet durch lineare Interp. aus den Tabellen Gerlach's ²⁾	
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 Chlor-
kalium bei gleichbleibender Kupfersulfat-
lösung.

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

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

Als Einheit gilt die elektromotorische
Kraft eines Daniell'schen Elements: amalga-
mirtes, chemisch reines Stangen-zink 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_2O

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	

IV. 12 G.T. KCl + 100 G.T. H_2O

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_2O

0,274	0,232
0,275	0,233
0,278	0,235
0,274	Mittel 0,235 D

V. 5 G.T. KCl + 100 G.T. H_2O

0,273	0,200
0,279	0,198
Mittel 0,276 D	

0,199

VII. 0,5 G.T. KCl + 100 G.T. H₂O

0,199

0,127

0,200

0,129

0,200

0,129

0,199

0,128

Mittel 0,199 D.

0,128

0,129

0,129

VI. 2 G.T. KCl + 100 G.T. H₂O

0,169

Mittel 0,128 D.

0,169

0,169

VIII. Destillirtes Wasser

0,167

0,046

0,167

0,047

0,167

0,047

0,168

Mittel 0,047 D.

0,168

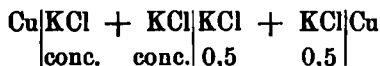
0,168

Mittel 0,168 D.

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

Gew. T. KCl + 100 Gew. T. H ₂ O	Elektrom. 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



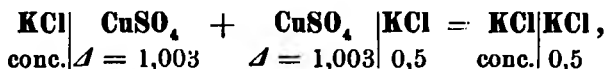
als: 0,315 D — 0,128 D = 0,187 D.

Die directe Beobachtung für den Potentialunterschied
obiger Combination ergab die beiden Werte 0,186
0,187

im Mittel 0,187 D,

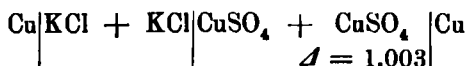
d. h. eine vollständige Uebereinstimmung.

Es ist daher

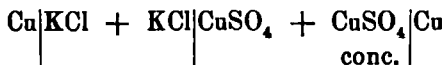


wie schon früher gezeigt wurde.

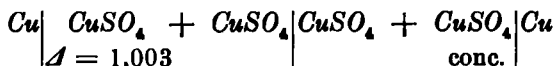
Aus der elektr. Kraft des Elements



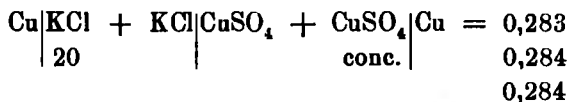
lässt sich leicht diejenige der Combination



berechnen, wenn man den Wert



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



Mittel 0,284.

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

Durch Subtraction

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

Das spec. Gewicht der bei 17° conc. CuSO₄-Lösung war

$$1,198 \text{ für } t = 17^\circ.$$

Eine andere Beobachtungsreihe ist folgende:

$$\begin{array}{rcl} \text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{NaCl} + \text{NaCl} \\ \Delta = 1,024 \cdot 18^{95} \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ 1,1965 \cdot 16^{98} \end{array} \left| \text{Cu} = 0,208 \right. \\ \phantom{\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{NaCl} + \text{NaCl} \\ \Delta = 1,024 \cdot 18^{95} \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ 1,1965 \cdot 16^{98} \end{array} \left| \text{Cu} = } 0,209 \\ \phantom{\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{NaCl} + \text{NaCl} \\ \Delta = 1,024 \cdot 18^{95} \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ 1,1965 \cdot 16^{98} \end{array} \left| \text{Cu} = } 0,206 \\ \hline \text{Mittel} \quad 0,208 \text{ D.} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{NaCl} + \text{NaCl} \\ \Delta = 1,024 \cdot 18^{95} \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ 1,0038 \cdot 17^{95} \end{array} \left| \text{Cu} = 0,185 \right. \\ \phantom{\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{NaCl} + \text{NaCl} \\ \Delta = 1,024 \cdot 18^{95} \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ 1,0038 \cdot 17^{95} \end{array} \left| \text{Cu} = } 0,186 \\ \phantom{\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{NaCl} + \text{NaCl} \\ \Delta = 1,024 \cdot 18^{95} \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ 1,0038 \cdot 17^{95} \end{array} \left| \text{Cu} = } 0,183 \\ \phantom{\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{NaCl} + \text{NaCl} \\ \Delta = 1,024 \cdot 18^{95} \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ 1,0038 \cdot 17^{95} \end{array} \left| \text{Cu} = } 0,185 \\ \hline \text{Mittel} \quad 0,185 \text{ D} \end{array}$$

d. i.

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

Will man also z. B die elektrom. Kraft

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} + \text{KCl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ \text{conc.} \end{array} \left| \text{Cu} \right.$$

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 Chlor-
kalium bei gleichbleibender Schwefelsäure.

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

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

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

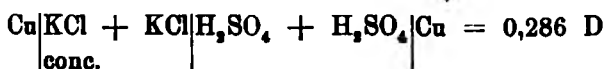
5) In der früheren Arbeit: 0,285 D.

0,152	VII. 0,5 T. KCl + 100 H ₂ O.
0,152	0,042
0,148	0,042
0,150	0,039
0,150	0,041
Mittel 0,150 D.	0,039
	0,041
VI. 2 T. KCl + 100 H ₂ O.	Mittel 0,041 D.
0,103	
0,101	VIII. H ₂ O.
0,103	— 0,135
0,101	— 0,136
0,101	— 0,135
0,102	— 0,137
0,102	
Mittel 0,102 D.	Mittel — 0,136 D.

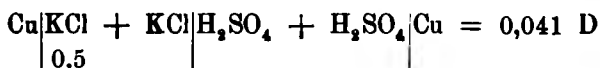
Zusammenstellung: $\text{Cu}|\text{KCl} + \text{KCl}|\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4|\overline{\text{Cu}}$.

Gew. T. KCl + 100 T. H ₂ 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

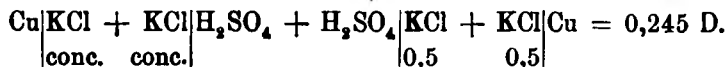
Durch Subtraction der beiden Gleichungen



und



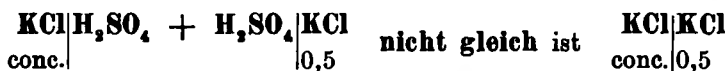
erhält man die Beziehung:



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. H_2O zu einer Lösung vereinigt sind, als Abscissen einträgt, als Ordinaten aber die entsprechenden elektromotorischen Kräfte der Combinationen



bez.

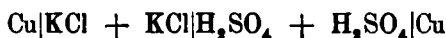


so erhält man die in der beigegebenen Tafel gezeichneten Curven. Dieselben gestatten eine klare Uebersicht über die Aenderung der elektrom. Kraft beider Ketten mit Abnahme des Procentgehalts. Etwa bis zur Abscisse 12 verlaufen beide Curven geradlinig, d. h. die elektromotorische Kraft nimmt proportional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

während die Curve für CuSO_4 die Abscissenaxe nicht erreicht, schneidet die H_2SO_4 -Curve dieselbe ziemlich nahe am Nullpunct und reicht noch ziemlich weit in's Negative. Im Element

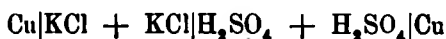


geht der Strom also immer von der Chlorkaliumlösung zu CuSO_4 , und die Stromesrichtung bleibt erhalten, wenn man an Stelle von KCl destillirtes Wasser treten lässt; im Elemente



dagegen tritt nahe am Nullpunct eine Umkehr in der Richtung des Stromes ein: derselbe geht von H_2SO_4 zu der sehr verdünnten Chlorkaliumlösung, bez. Wasser.

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

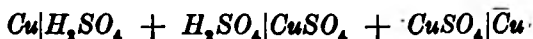


mit Verdünnung der Chlorkaliumlösung rascher ab, als diejenige der Kette



ein Beweis für die Ungiltigkeit des Spannungsgesetzes zwischen Lösungen von KCl , CuSO_4 und H_2SO_4 .

Die soeben erwähnten Ordinatendifferenzen 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° und

CuSO_4 „ „ „ 1,0038 „ $17^\circ 5$.

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 $\overline{0,109 \text{ D.}}$

Subtrahirt man hievon die Differenz der elektromotorischen Kräfte

$$\text{Cu} \left| \text{KCl} + \text{KCl} \right| \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \left| \text{Cu} = 0,315 \text{ D} \right.$$

conc.

und

$$\text{Cu} \left| \text{KCl} + \text{KCl} \right| \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \left| \text{Cu} = 0,286 \text{ D}, \right.$$

conc.

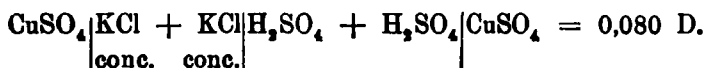
d. i.

$$\text{Cu} \left| \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \right| \text{KCl} + \text{KCl} \left| \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \right| \text{Cu} = 0,029 \text{ D}$$

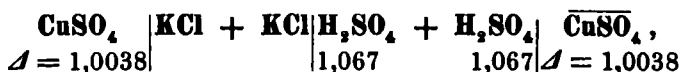
von

$$\text{Cu} \left| \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \right| \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \left| \text{Cu} = 0,109 \text{ D}$$

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 CuSO_4 und H_2SO_4 unverändert bleiben, je nach dem Gehalt an Chlorkalium die elektrom. Kräfte:

Gew. T. KCl + 100 G. T. H_2O	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 H_2SO_4 und 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.

$$a =$$

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} \\ 25 \end{array} \right| + \text{KCl} \left| \begin{array}{c} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \Delta = 1,067 \end{array} \right| + \text{H}_2\text{SO}_4 \left| \begin{array}{c} \text{Cu} \\ \Delta = 1,067 \end{array} \right| = 0,245 \text{ D}$$

$$b =$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} \\ 25 \end{array} \right| + \text{KCl} \left| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 \\ \Delta = 1,0038 \end{array} \right| + \text{CuSO}_4 \left| \begin{array}{c} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \Delta = 1,067 \end{array} \right| + \text{H}_2\text{SO}_4 \left| \begin{array}{c} \text{Cu} \\ \Delta = 1,067 \end{array} \right| & = & 0,166 \\ & & 0,166 \\ & & 0,164 \\ & & 0,164 \end{array}$$

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

somit

$$a - b =$$

$$\text{CuSO}_4 \left| \begin{array}{c} \text{KCl} \\ \Delta = 1,0038 \end{array} \right| + \text{KCl} \left| \begin{array}{c} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 25 \end{array} \right| + \text{H}_2\text{SO}_4 \left| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 \\ \Delta = 1,067 \end{array} \right| = 0,080 \text{ D,}$$

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

Für eine Chlorkaliumlösung 20 : 100 war

$$a = 0,228 \text{ D}$$

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

Daher

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

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. CuSO₄-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. H₂SO₄: 1,067 bei 19°.

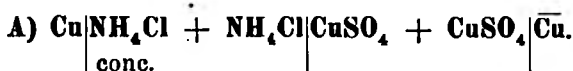
Elektrom. Kraft:

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. CuSO₄-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: NH_4Cl .

NH_4Cl , concentrirte Lösung. $\Delta = 1,077. \quad 17^{\circ}5$

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

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

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

CuSO_4 -Lösung verdünnt. $\Delta = 1,0030. \quad 18^{\circ}5$

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

Elektrom. Kraft: 0,318

0,317

0,317

0,318

0,318

0,319

0,317

Mittel 0,318 D. ¹⁰⁾



H_2SO_4 , verd. $\Delta = 1,083. \quad 17^{\circ}5.$

Elektrom. Kraft 0,288

0,287

0,289

Mittel 0,288 D.

9) Gerlach, Salzlösungen.

10) Für conc. CuSO_4 -Lösung berechnet: 0,341 D. Der in der ersten Arbeit angegebene Wert 0,352 D bezieht sich auf eine bei 22° gesättigte NH_4Cl -Lösung.

Lithiumchlorid: LiCl.

(Im wasserfreien Zustande.)

A) Specifische Gewichte.

Gew.-T. LiCl in 100 G.-T. H ₂ O	Gew.-T. LiCl in 100 Gew.-T. der Lösung	Specifische 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 CuSO₄-Lösung.

CuSO₄, 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	Mittel 0,308 D

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

II. 30,07 LiCl + 100 H₂O

0,277

0,279

0,277

Mittel 0,278 D.

III. 19,86 LiCl + 100 H₂O.

0,257

0,253

0,252

0,257

Mittel 0,255 D.

IV. 9,95 LiCl + 100 H₂O.

0,227

0,225

0,226

Mittel 0,226 D.

V. 5,02 LiCl + 100 H₂O.

0,207

0,204

0,208

0,207

0,206

0,206

0,208

Mittel 0,207 D.

VI. 1,00 LiCl + 100 H₂O.

0,165

0,168

0,168

Mittel 0,167 D.

VII. 0,136 LiCl + 100 H₂O.

0,097

0,098

0,100

Mittel 0,098 D.

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

Gew.-T. LiCl + 100 G.-T. H ₂ 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	
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
Mittel 0,209 D	0,159
	Mittel 0,158 D
III. conc.: 5,02.	VIII. 9,95 : 0,022.
0,101	0,143
0,101	0,139
Mittel 0,101 D	0,144
	0,140
IV. conc.: 9,95.	Mittel 0,142 D
0,079	
0,082	IX. 9,95 : 0,136.
0,079	0,123
Mittel 0,080 D	0,125
	0,126
V. 30,07 : 0,136.	0,129
0,182	0,128
0,181	Mittel 0,126 D
0,182	
0,177	X. 5,02 : 0,022.
0,177	0,118
Mittel 0,180 D	0,118

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.



H_2SO_4 ; $\mathcal{A} = 1,067$ bei 19° .

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

Tabelle über die elektromot. Kräfte der Combination



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
	0,022	0,142	—	0,143
9,95	0,136	0,126	0,128	0,129
	1,00	—	0,059	0,058
	5,02	—	0,019	0,021 ; 0,021 ; 0,019
	0,022	0,121	—	0,122
	0,136	0,107	0,109	0,108
5,02	1,00	—	0,040	0,037
	1,00	0,084	—	—
	0,136	—	0,069	0,068
0,136	0,022	—	—	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: $CaCl_2$.

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) Specifische Gewichte.

1. $CaCl_2$, conc. bei $17^{\circ}5$ $\Delta = 1,418$ bei $17^{\circ}5$.

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

Nach Gerlach: $\Delta = 1,411$ bei 15° .¹²⁾

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

12) Gerlach, Salzlösungen p. 13.

Mittel 0,335 D.

Strontiumchlorid: SrCl_2 .



CuSO_4 : $\mathcal{A} = 1,0038$ bei $17^\circ 3$.

I. concentrirte SrCl_2 -Lösung; $\mathcal{A} = 1,370$ bei $17^\circ 5$.

Nach Gerlach 1,368 bei 15° .¹³⁾

Elektrom. Kraft:

0,291

0,290

0,289

0,290

Mittel 0,290 D.

II. SrCl_2 , der Conc. nahe; $\mathcal{A} = 1,365$ bei 19° .

0,289

0,288

Mittel 0,289 D.

III. SrCl_2 , der Conc. nahe; $\mathcal{A} = 1,360$ bei $17^\circ 8$.

0,285

0,283

Mittel 0,284 D.



SrCl_2 , conc.; $\mathcal{A} = 1,365$ bei 19° .

H_2SO_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 wasser- haltigen Salzes + 100 G.-T. H_2O	Δ	t°
conc. bei $16^\circ 8$	1,2835 ¹⁴⁾	$16^\circ 8$
20	1,144	$13^\circ 2$
10	1,077	$13^\circ 3$
5	1,038	$14^\circ 4$
1	1,008	$14^\circ 0$
0,1	1,001	$17^\circ 3$
0,019	1,000	$16^\circ 5$
0,019	1,0004	$14^\circ 2$

B) $\text{Cu}|\text{BaCl}_2 + \text{BaCl}_2|\text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4|\overline{\text{Cu}}$.

CuSO_4 , verd.; $\Delta = 1,003$ bei $18^\circ 3$.

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° . Gerlach, Salzlösungen p. 14.

1,2837 bei $19^\circ 5$. Kremer, Pogg. Ann. 99, p. 444.

0,254

0,254

im Mittel 0,254 D.

Ich gebe diese Zahlen unter Vorbehalt.

Magnesiumchlorid: $\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$.

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

A) Specifische Gewichte.

- I. Lösung, der Conc. nahe; $d = 1,329$ bei 16° . ¹⁵⁾
 II. Lösung, verdünnt; $d = 1,013$ bei 13° .

B) $\text{Cu}|\text{MgCl}_2 + \text{MgCl}_2|\text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4|\text{Cu}$.

CuSO_4 vom spec. Gewicht 1,003 bei 18° 3.

- 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 .
 $d = 1,013$.

0,140
0,142

Mittel 0,141 D.

15) 1,3341 bei 15° ; Gerlach, Salzlösungen p. 12.

III. MgCl_2 , conc.: MgCl_2 , verd.

0,134

0,137

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

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

H_2SO_4 ; $\Delta = 1,067$ bei 19° .

I. MgCl_2 , conc.: H_2SO_4 .

0,319

0,319

0,324

0,318

0,317

0,320

0,323

0,322

0,324

Mittel 0,321 D.

II. MgCl_2 , verd.: H_2SO_4 .

$\Delta = 1,013$.

0,080

0,077

0,081

0,077

0,080

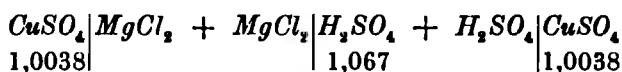
0,077

Mittel 0,079 D.

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

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

berechnet sich die Potentialdifferenz der Flüssigkeitskette



I. für MgCl_2 , conc.

$$\text{als } 0,109 \text{ D} - (0,275 \text{ D} - 0,321 \text{ D}) = 0,155 \text{ D.}$$

II. für MgCl_2 , verd.

$$0,109 \text{ D} - (0,141 \text{ D} - 0,079 \text{ D}) = 0,047 \text{ D.}$$

Der Einfluss der Concentration auf die elektrom. Kraft erweist sich hier noch bedeutender als bei Chlorkalium.

Manganchlorür: $\text{MnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

A) Specifische Gewichte.

conc. bei 19° ; $\Delta = 1,509$ bei $20^\circ 2$.

conc. bei 18° ; $\Delta = 1,502$ bei 17° .

verd. Lösung; $\Delta = 1,034$ bei 17° .

B) $\text{Cu} | \text{MnCl}_2 + \text{MnCl}_2 | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \overline{\text{Cu}}$.

CuSO_4 : $\Delta = 1,003$ bei $18^\circ 5$.

I. conc.: CuSO_4 .

0,249

0,247

0,248

0,247

0,248

0,247

0,246

Mittel 0,247 D.

$$A = 1,034.$$

0.178

0,181

Mittel 0,180 D.

0,065

0.067

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

C) Cu | MnCl₂ + MnCl₂, H₂SO₄ + H₂SO₄ | Cu.
conc.

H_2SO_4 vom spec. Gewicht 1,067 bei 19° .

0,294

0.298

0,296

Mittel 0,296 D.

0.293

0,290

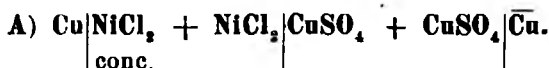
0,295

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°. CuSO_4 , $\Delta = 1,0038$ bei 17°3.

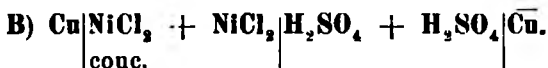
0,232

0,231

0,231

0,231

Mittel 0,231 D.

 H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,083 bei 17°5.

0,265

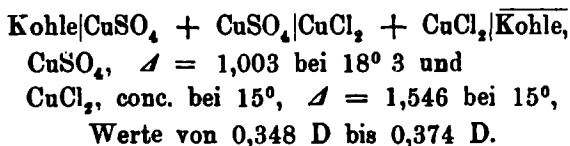
0,265

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, Chlorammonium, Chlorlithium, Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorbaryum, Chlormagnesium
 Chlormangan und Chlornickel

substituirt werden, so erhält man folgende elektromotorische Kräfte unter Anwendung von verdünnter CuSO_4 -Lösung vom spec. Gewicht 1,003 bis 1,004:

Chlorid	Elektrom. Kraft
	D = 1
NH_4Cl	0,318
KCl	0,315
LiCl	0,308
CaCl_2	0,304
NaCl	0,302
SrCl_2	0,290
MgCl_2	0,275
BaCl_2	0,251
MnCl_2	0,247
NiCl_2	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 NH_4Cl , am kleinsten für NiCl_2 .

III. Der Anordnung

$\text{Cu}|\text{L}_1 + \text{L}_1|\text{L}_2 + \text{L}_2|\overline{\text{Cu}} = +e$ ($\overline{\text{Cu}}$ = zur Erde abgeleitet) entspricht ein Strom in der Richtung von L_1 zu L_2 .

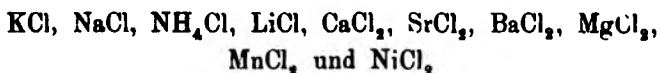
Der Strom geht also vom Chlorid zu CuSO_4 , bez. H_2O und von der concentrirteren zur verdünnteren Lösung.

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 H_2SO_4		Elektrom. Kraft $D = 1$
CaCl_2	1,067	19°	0,335
SrCl_2	1,083	17°5	0,334
LiCl	1,067	19°	0,323
MgCl_2	1,067	19°	0,321
MnCl_2	1,067	19°	0,294
NH_4Cl	1,083	17°5	0,288
NaCl	1,067	19°	0,287
KCl	1,067	19°	0,286
NiCl_2	1,083	17°5	0,265
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.

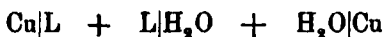
VIII. Das Spannungsgesetz gilt nicht für die Chloride in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure.

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 NH_4Cl , am kleinsten für NiCl_2 .

III. Der Anordnung

$\text{Cu}_n|\text{L}_1 + \text{L}_1|\text{L}_2 + \text{L}_2|\overline{\text{Cu}} = +e$ ($\overline{\text{Cu}}$ = zur Erde abgeleitet) entspricht ein Strom in der Richtung von L_1 zu L_2 .

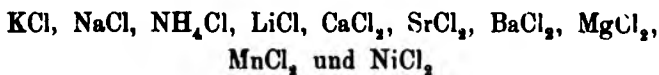
Der Strom geht also vom Chlorid zu CuSO_4 , bez. H_2O und von der concentrirteren zur verdünnteren Lösung.

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

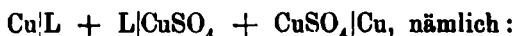
V. Die Combination



liefert für die gesättigten Lösungen der Chloride



eine andere Reihe als das Element



Chlorid	Specificsches Gewicht von H_2SO_4		Elektrom. Kraft $D = 1$
CaCl_2	1,067	19°	0,335
SrCl_2	1,083	$17^\circ 5$	0,334
LiCl	1,067	19°	0,323
MgCl_2	1,067	19°	0,321
MnCl_2	1,067	19°	0,294
NH_4Cl	1,083	$17^\circ 5$	0,288
NaCl	1,067	19°	0,287
KCl	1,067	19°	0,286
NiCl_2	1,083	$17^\circ 5$	0,265
BaCl_2	1,083	$17^\circ 5$	(0,254)

VI. Auch hier nimmt die elektromotorische Kraft mit dem Salzgehalt der Lösung ab; doch macht sich der Einfluss des Concentrationsgrades noch st\"arker geltend als in den fr\"uheren Combinationen.

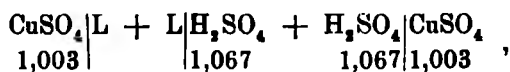
VII. Der Strom geht in der Kette



vom Chlorid zur S\"aure, bei Anwendung sehr verd\"unnter L\"osungen von der S\"aure zum Chlorid, bez. Wasser.

VIII. Das Spannungsgesetz gilt nicht f\"ur die Chloride in Ber\"uhrung mit verd\"unnter Schwefels\"aure.

IX. Die elektromotorische Kraft der Flüssigkeitskette



in der die Glieder CuSO_4 und H_2SO_4 constant bleiben, ändert sich beträchtlich mit dem Salzgehalt der Lösung L.

La Rißler's Abb: Spannungsdifferenzen zwischen sich berührenden Flüssigkeiten.

$$\begin{aligned} & \text{---} \quad I_u' \cdot H(1) + H(1) \cdot I_u \cdot M_4 + I_u \cdot M_4 \cdot I_u \\ & \text{---} \quad I_u' \cdot H(1) + H(1) \cdot M_2 \cdot M_4 + M_2 \cdot M_4 \cdot I_u \end{aligned}$$

