

Über die elektromotorischen Kräfte unlöslicher und komplexer Salze.

Von

K. Zengelis.

Besitzt eine Kette Elektroden, die in den mit ihnen in Berührung stehenden Elektrolyten als Kationen vorhanden sind, so ist sie eine umkehrbare Kette. Sind die die Rolle der Elektrolyten spielenden Salze leichtlöslich in Wasser, dann werden die in Bewegung gesetzten Elektrizitätsmengen durch die Kationen bewegt, wohingegen diese Bewegung durch die Anionen vermittelt wird, wenn die Salze, wie man sich im Falle einer sich der Bestimmung praktisch entziehenden Löslichkeit auszudrücken pflegt, unlöslich sind. Man nennt solche Elektroden Elektroden mit beweglichem Kation resp. Anion. Die elektromotorische Kraft einer Elektrode mit beweglichem Anion, so gut wie Kation, lässt sich, wie Nernst¹⁾ nachgewiesen hat, aus dem Lösungsdruck des Metalls und dem osmotischen Drucke des Trägers der Elektrizitätsmenge berechnen und durch die folgende einfache Formel darstellen:

$$\pi = \frac{0.0002}{n} T \log \frac{P}{p},$$

in der P den Lösungsdruck des Metalls, p den osmotischen Druck der Metallionen, T die absolute Temperatur und n ihre Wertigkeit bedeuten. Wird das schwerlösliche Salz der grösseren Leitfähigkeit halber nicht in reinem Wasser, sondern in einer Salzlösung mit dem gleichen Anion gelöst, so erleidet die obige Formel durch die eintretende Änderung des osmotischen Druckes, wie Prof. Ostwald gezeigt hat²⁾, eine Veränderung. Wenn eine Kette Elektroden mit beweglichem Anion enthält, so ergeben sich, wegen der geringen Konzentration der Metallionen, sehr grosse Abweichungen von dem normalen Werte der elektromotorischen Kraft der Kette.

Wie Prof. Ostwald³⁾ gezeigt hat, ist die elektromotorische Kraft

¹⁾ Diese Zeitschr. 4, 149. 1889.

²⁾ Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. (2. Aufl.) II, 1, 879.

³⁾ Diese Zeitschr. (4) 11, 503. 1893.

einer Voltaschen Kette aus zwei verschiedenen Metallen, die mit zwei verschiedenen Salzlösungen in Berührung stehen, gleich der Summe der Potentialdifferenzen der Metalle gegen die Lösungen und der Metalle und der Lösungen gegeneinander. Der Potentialunterschied zwischen den Metallen ist entweder gleich null, oder er beläuft sich bei einigen derselben auf einige Millivolts. Einen gleich geringen Wert erreicht der Potentialunterschied zwischen den zwei Flüssigkeiten bei Anwendung äquimolekularer Lösungen. Demgemäss setzt sich die elektromotorische Kraft einer solchen Kette allein aus den summierten Potentialunterschieden zwischen den zwei Elektroden und den zwei Lösungen π_1 und π_2 zusammen. Sie ist gleich

$$a_1 \log \frac{P_1}{p_1} + a_2 \log \frac{p_2}{P_2},$$

wo P_1 und P_2 die Lösungsdrücke der Metalle, p_1 und p_2 wiederum die osmotischen Drücke der Lösungen bedeuten; a_1 und a_2 bezeichnet kurz den Koeffizienten $\frac{0.0002 T}{n}$; bei gleichwertigen Metallen wird $a_1 = a_2$, und die Formel nimmt die Gestalt

$$\pi = a \left(\log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{p_1}{p_2} \right).$$

Ist die Konzentration (resp. der osmotische Druck) der zwei Lösungen dieselbe, so erhält die Formel den einfachen, als normal zu bezeichnenden Wert $\pi = a \log \frac{P_1}{P_2}$; ist sie verschieden, so ändert sich die elektromotorische Kraft bei einem Konzentrationsunterschiede im Verhältnisse von 1:100 z. B. um 0.06 Volts bei zweiwertigen Metallen, und um 0.12 Volts bei einwertigen. Dieser Unterschied wird aber viel grösser, wenn die eine der Lösungen äusserst verdünnt ist, und dieser Fall kann unter zwei Umständen eintreten:

1. Wenn eines der Salze unlöslich ist. Solche Salze sind z. B. die durch Fällungsreagentien erzeugten Niederschläge wie Chlorsilber, Jodblei u. s. w. Nach den Gesetzen der Massenwirkung findet eine solche Reaktion erst statt, wenn das Produkt aus der Konzentration des Kations und des Anions einen bestimmten Wert erreicht hat, der von der Natur des Salzes und des Lösungsmittels abhängt. Bezeichnet man mit p' die Konzentration des Anions, so wird $p \cdot p' = c$, und sind nun p und p' gleichwertige Ionen, so wird $p = p' = \sqrt{c}$ und damit die obige Formel:

$$\pi = a \left(\log \frac{P_1}{P_2} - \frac{p_1}{\sqrt{c}} \right).$$

In dieser Formel ist \sqrt{c} eine sehr kleine Zahl, wodurch das zweite Glied der Gleichung sehr gross wird und die elektromotorische Kraft sich bedeutend verringert.

Wegen ihrer sehr kleinen Leitfähigkeit wäre eine solche Elektrode unpraktisch; es ist stets zweckmässiger, das „unlösliche“ Salz, anstatt in reinem Wasser, in einer Salzlösung zu lösen, in der das gleiche Anion in grosser Menge zugegen ist; wie dies z. B. bei dem Helmholtz'schen Kalomelelement der Fall ist, wo sich das „unlösliche“ Quecksilberchlorür in Chlorzinklösung befindet. Unter diesen Umständen kann sich die Elektrizitätsmenge, die, wie erwähnt, durch das Anion übergeführt wird, leicht mit diesem bewegen. Die Abweichung von dem Normalwerte wird hier eine noch grössere werden, insofern als sich hier die vorhandene Menge des Kations gegen früher noch verringert. Es wird so in der oben gegebenen Formel $p \cdot p_1 = c$ der Faktor p_1 , d. h. die Anzahl der vorhandenen Anionen, durch die Hinzufügung des neuen Salzes viel grösser, p aber demgemäss viel kleiner, weil das Produkt beider das gleiche bleibt. Ist die Konzentration des Anions in der Salzlösung m mal grösser als zuvor, so wird die Konzentration des Kations m mal kleiner, und dies selbst dann, wenn das Salz, was sehr oft vorkommt, in dem Salze löslicher ist als in reinem Wasser. Auch in diesem Falle stellt sich das Gleichgewicht bei dem gelösten Teil des Salzes durch dasselbe Produkt dar; es sind nur wieder die zwei Faktoren durch die Hinzufügung des leitenden Salzes andere geworden. Es wurde hierzu der folgende Versuch angestellt:

In einer Kette $Hg - HgCl_2 + KCl - NaCl + AgCl - Ag$ wurde das Chlornatrium in der Kathode in wechselnden Konzentrationen hinzugegeben und jedesmal die elektromotorische Kraft der Kette gemessen. Würde die Konzentration der Silberionen in konzentrierterer Lösung eine grössere werden, dadurch, dass, wie bekannt, Chlorsilber in Kochsalzlösung viel löslicher als in Wasser ist, so musste mit Zunahme der Konzentration eine Abnahme in der elektromotorischen Kraft konstatiert werden. Der Versuch lieferte aber ein dem gerade entgegengesetztes Ergebnis, wie die folgende Tabelle klar veranschaulicht:

Konzentration:	Elektromotor. Kraft:
0.05 normal	— 0.037 Volts
0.10 „	— 0.018 „
0.25 „	+ 0.007 „
0.50 „	+ 0.021 „
1.00 „	+ 0.035 „
2.00 „	+ 0.046 „

Der Silberdraht wurde unter Eintauchen in Salzsäure elektrolytisch mit Chlorsilber überzogen. Salzsäure zersetzt sich durch den Strom in Chlor und Wasserstoff. Chlor griff das Silber unter Bildung von Chlorsilber an. Durch Vertauschen der zwei Pole entstand auf der Silber-
elektrode ein Chlorsilber-Schwamm.

Die Grösse der Abweichungen lässt sich leicht durch die Formel berechnen, wenn die Löslichkeit der zu untersuchenden Salze gegeben ist.

So ist z. B. die Löslichkeit des Chlorsilbers, von F. Kohlrausch und F. Rose¹⁾ aus dem elektrischen Leitungsvermögen berechnet, gleich 0.000 0117 bei 18°, in Formel-, resp. Molekular-Grammäquivalent, gefunden. Demgemäss wird das Produkt aus der Konzentration der Chlor- und Silberionen gleich dem Quadrat dieses Wertes:

$$Ag \times Cl = 0.0000117^2.$$

Wenn das Wasser durch eine 0.1-n. Lösung von Chlorkalium ersetzt wird, so wird die Konzentration des Chlors = 0.1 oder richtiger 0.086, da nur dieser Teil dissociert, in anderen Worten aktiv, von einer 0.1-n. Chlorkaliumlösung ist, und die Konzentration der Silberionen wird

$$= \frac{0.0000117^2}{0.086}.$$

T , die absolute Temperatur, wird bei 18° gleich circa 290 sein, resp. $a = 0.058$, infolgedessen wird die Grösse der Abweichungen

$$0.058 \cdot \log \frac{0.0000117^2}{0.086} = 0.53 \text{ Volt.}$$

Für Bromsilber in Bromkalium wurde in derselben Weise

$$0.058 \cdot \log \frac{0.000002^2}{0.089} = 0.67 \text{ Volt}$$

und für Jodsilber in Jodkalium

$$0.058 \cdot \log \frac{0.0000006^2}{0.87} = 0.73 \text{ Volt}$$

gefunden.

Die von mir gemessenen elektromotorischen Kräfte gegen $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat waren für $AgCl = 0.46$ Volt, für $AgBr = 0.60$ Volt und für $AgJ = 0.83$ Volt, welche Werte von den berechneten um ca. 10%₀ abweichen. Diese Abweichung ist gewiss auf die zufällige Temperatur der Messungen, die Zufügung einiger Tropfen $AgNO_3$, wodurch die Konzentration des löslichen Salzes geändert wurde, und die Schwierig-

¹⁾ Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze etc. Sitzungsber. der königl. preuss. Akad. d. Wiss. 26, Sitz. vom 1. Juni 1893. — Diese Zeitschr. 12, 234.

keit, mit welcher die Bestimmung der Löslichkeit dieser „unlöslichen“ Salze verbunden ist, zurückzuführen.

2. Wenn das Salz eine komplexe Verbindung des Metalles ist. In einer solchen existiert das Metall nicht mehr als Ion, sondern es ist mit dem Anion verbunden. Ein äusserst kleiner Teil dieser Verbindung dissociert sich weiter, und in diesem dissociierten Teile existiert das Metall als Ion. — Steht z. B. eine Elektrode mit einer Natriumthiosulfatlösung in Berührung, welcher einige Tropfen Silbernitrat zugesetzt sind, so beobachtet man eine beträchtliche Verringerung der elektromotorischen Kraft, so zwar, dass diese noch unter die von einer wässrigen Chlorsilberlösung entwickelten heruntergeht. Diese Erscheinung legt den Schluss nahe, dass in der $Na_2S_2O_3$ noch weniger Silberionen vorhanden sind als in einer wässrigen $AgCl$ -Lösung. In der That würde, wenn die Konzentration der Chlorsilberionen keine grössere würde, sich nach den Regeln des Gleichgewichts Chlorsilber in Natriumthiosulfat nicht lösen können. Es ist daher die von den $Ag_2S_2O_3$ -Ionen zuerst abgespaltene Menge der Silberionen eine noch kleinere, als die Menge der Silberionen in der Chlorsilberlösung. Dagegen wird die Konzentration der Silberionen eine grössere in einer Jodsilberlösung, weil dies letztere Salz in Natriumthiosulfat unlöslich bleibt. Eine wässrige Lösung von AgJ müsste dementsprechend eine grössere Abweichung als $Na_2S_2O_3$ zeigen, und dies wurde denn auch von Prof. Ostwald, der alle diese Erscheinungen untersucht und erklärt hat, experimentell bestätigt¹⁾.

Aus dem Voraufgehenden dürfte sich ein allgemeiner Satz wie folgt ableiten lassen:

Die unlöslichen und die komplexen Salze zeigen wegen der geringeren Konzentration ihrer Metallionen beträchtliche Abweichungen von dem berechneten Normalwerte ihrer elektromotorischen Kraft, und zwar um so grössere, je unlöslicher das Salz ist. Die in der komplexen Verbindung löslichen Salze zeigen kleinere, die in ihr unlöslichen grössere Abweichung, als die komplexe Verbindung selbst.

Dieser Satz ist für die Silbersalze von Prof. Ostwald grösstenteils bewiesen worden.

Um nun die Gültigkeit dieser Regel auch für andere Metalle zu prüfen, habe ich meine Versuche auf eine Reihe Metalle ausgedehnt, die unlösliche und komplexe Salze bilden. Solche Messungen der elektromotorischen Kraft verschiedener Metalle in unlöslichen Salzen sind schon früher vorgenommen worden; darunter sind besonders die von A. Wright

¹⁾ Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 873—883.

und Thompson¹⁾ und von F. Braun²⁾ ausgeführten zu erwähnen. Es wurden aber diese Messungen ohne Rücksichtnahme auf die Abnormität, die sich aus der ungemein kleinen Konzentration der Ionen ergeben müsste, angestellt, und so sind sie für die Gültigkeit der aufgestellten Regel nicht beweiskräftig. Ich habe demgemäss eine Reihe von systematischen Versuchen angestellt, bei denen Sorge getragen wurde, dass während derselben die übrigen, auf die Berechnung der elektromotorischen Kraft Einfluss habenden Faktoren möglichst konstant blieben. Diese Versuche wurden in der folgenden Anordnung vorgenommen:

In einem Glasröhrchen von ca. 4 cm Länge und 1.5 cm Durchmesser tauchte eine Elektrode in eine 0.1-n. Lösung von löslichem Salze einerseits, in einem ähnlichen Röhrchen dieselbe Elektrode andererseits in eine 0.1-n. Lösung eines löslichen Salzes, das dasselbe Anion wie das zu untersuchende unlösliche Salz, der Unfällbarkeit halber mit Alkali-metall kombiniert, enthielt. Die Einführung des unlöslichen Salzes geschah auf zweierlei Weise. Es wurde entweder von dem betreffenden Salze eine kleine Quantität direkt zugesetzt, oder es wurden einige Tropfen eines Reagens zugesetzt, das die gewünschte Verbindung ergab. Um die gegenseitige Ausfällung zu verhindern, wurde die Verbindung der zwei Lösungen nicht direkt, sondern unter Einschaltung eines dritten gleichen Röhrchens, das eine intermediäre Salzlösung von derselben Konzentration enthielt, mit Hilfe zweier dünnen baumwollenen Dochte bewirkt. Es war so z. B. für Chlorsilber die Anordnung die folgende: $Ag - AgNO_3$, Docht — KNO_3 — Docht, $KCl + AgCl - Ag$. In der angegebenen Anordnung wurden die Versuche mit Silber und Kupfer ausgeführt. Die gemessene elektromotorische Kraft war in diesem Falle die Differenz zwischen der elektromotorischen Kraft des Metalls in seinen löslichen Salzen (Normalwert) und der in seinen unlöslichen Salzen; mit anderen Worten: es wurden so direkt die Abweichungen der unlöslichen Salze einerseits, der komplexen andererseits von den Normalwerten erhalten.

Bei den Versuchen mit anderen Metallen wurde die Elektrode mit dem löslichen Salze durch die von Ostwald vorgeschlagene Normal-Elektrode ersetzt. Diese besteht aus Quecksilber und Quecksilberchlorür in normaler Chlorkaliumlösung, und hat den Vorzug, dass sie unpolarisierbar, resp. völlig konstant ist. Die Kalomel-Elektrode wurde direkt mit der intermediären Salzlösung verbunden; sie besass die folgende Einrichtung:

¹⁾ Phil. Mag. (5) 19, 209. 1885.

²⁾ Wied. Ann. 16, 561 (1882) und 17, 593 (1882).

Auf den Boden eines Präparatenglases wurde etwas Quecksilber und Quecksilberchlorür gebracht und das Glas darauf mit einer Normallösung von KCl vollständig gefüllt. Zum Verschlusse diente ein doppelt durchbohrter Kautschuk-Stöpsel. Durch die eine Bohrung führte ein Glasrohr, in das einige Tropfen Quecksilber gebracht wurden; den Kontakt zwischen dem Quecksilber des Rohrs und dem des Präparatenglases vermittelte ein in das Rohr eingeschmolzener Platindraht. Durch die zweite Bohrung ging ein gebogenes Rohr, das ein Gummischlauch mit einem kleinen Glasheber verband; das Ganze ward durch Niederdrücken des Kautschukstöpsels mit Chlorkaliumlösung gefüllt. Durch Hinein- oder Herausdrehen des Stöpsels liess sich die Flüssigkeit in das intermediäre Röhrrchen treiben oder daraus aussaugen.

Die Einschaltung dieser Elektrode bot einen doppelten Vorteil. Zunächst hatte man so eine ganz konstante Elektrode und konnte man indirekt den absoluten Wert der Anode aus der Formel gewinnen, indem man die elektromotorische Kraft unserer Kathode von dem Messungsergebnis subtrahierte. Diese Kraft beträgt nach direkter Messung Paschens 0.56 Volt.

Die elektromotorische Kraft dieser Kette wurde nach der Kompensationsmethode gegenüber einem Leclanché-Element festgestellt. Als Widerstand konstruierte ich einen sogenannten Dekaden-Rheostat aus Manganindraht, der bekanntlich den Vorzug hat, dass er von der Temperatur wenig beeinflusst wird. Diese Einrichtung gestattete einen beliebigen Bruchteil der elektromotorischen Kraft des Leclanché-Elements zur Kompensation zu verwenden.

Die Messungen wurden mittels eines Kapillar-Elektrometers in der von Prof. Ostwald angegebenen Gestalt ausgeführt. (Die Einzelheiten darüber siehe diese Zeitschrift 11, 553. 1893.) Das Elektrometer ward mit sorgfältig gereinigtem Quecksilber und einer Schwefelsäurelösung von 1:6 beschickt; das Quecksilber machte pro 0.01 Leclanché eine Bewegung von 6—12 Skalateilen, je nach der Leitfähigkeit des eingeschalteten Elements; das Elektrometer erlaubte also die elektromotorische Kraft von 0.0005 Volt bis zu 0.002 Volt zu schätzen. Die Stärke des Leclanché-Elementes ward durch Vergleich mit einem Ein-Volt-Element festgestellt; seine elektromotorische Kraft ergab sich so als $= 1.237$ Volt mit Schwankungen um einige Tausendstel Volt während der Dauer meiner Versuche. Es wurden solche Ein-Volt-Elemente in kleiner Form nach dem in dieser Zeitschrift 1, 406 (1887) angegebenen konstruiert. Sie besaßen eine elektromotorische Kraft von 0.995 bis 0.999 Volts und wurden wiederholt mittelst eines Clark-Elements

gemessen, das bekanntlich eine elektromotorische Kraft von 1.438 — 0.001 ($t=15^{\circ}$) besitzt. Das schwerlösliche, resp. das komplexe Salz befand sich stets auf seiten der Anode, und demgemäss wurden die Abnormitäten als Zunahme der elektromotorischen Kraft beobachtet.

Silber.

Als Elektrode diente ein dünner Silberdraht; in der Kathode wurde 0.1-n. Silbernitrat, als Verbindungsflüssigkeit 0.1-n. Kaliumnitrat angewandt. Gleichzeitig mit den Messungen wird die Löslichkeit der Salze in folgender Weise bestimmt. Gleiche Volumina von 0.1-n. $AgNO_3$ und den entsprechenden Salzen wurden in immer schwächerer Konzentration der letzteren in einem Reagenzglaschen zusammengebracht, bis das gebildete unlösliche Salz nicht weiter als Niederschlag sichtbar wurde.

In der folgenden Tabelle finden sich in der ersten Spalte die untersuchten Salze nach ihrer elektromotorischen Kraft geordnet; die zweite Spalte enthält die entsprechenden beobachteten elektromotorischen Kräfte, die dritte den absoluten Wert der in der Anode herrschenden elektromotorischen Kraft¹⁾ und die vierte die Salze nach ihrer Unlöslichkeit geordnet, die letzte die Verdünnungen in Litern auf Molekular-Gewicht, bei denen ein Niederschlag nicht mehr zu beobachten war. Die Anode wurde mittels einiger Tropfen $AgNO_3$ mit Ag -Ionen besetzt.

Tabelle I.

Salze nach elektromot. Kraft geordnet	Beobacht. elektromotorische Kräfte in Volt	Absolute elektromotorische Kraft in Volt	Salze nach Löslichkeit geordnet	Grenze der Reaktion bei Verdünnung in l
$AgNO_3 - KNO_3$	0.102	0.916	KNO_3	200
„ — $K_2Cr_2O_7$	0.173	0.845	$K_2Cr_2O_7$	400
„ — $NaHCO_3$	0.200	0.818	$NaHCO_3$	1000
„ — K_2CrO_4	0.290	0.728	K_2CrO_4	2500
„ — Na_2SO_3	0.302	0.716	Na_2SO_3	3000
„ — Na_3PO_4	0.341	0.677	Na_3PO_4	3000
„ — KCl	0.464	0.554	KCl	4000
„ — NH_3	0.525	0.493		
„ — KBr	0.603	0.415	KBr	8000
„ — $NS(NH_4)_2$	0.611	0.407		
„ — $Na_2S_2O_3$	0.657	0.361		
„ — KJ	0.836	0.182	KJ	12 000
„ — KCy	1.180	— 0.062		
„ — K_2S	1.342	— 0.342	K_2S	> 12 000

¹⁾ Dieser ergab sich aus dem Potentialunterschiede von Silber in $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat gegen die Normal-Elektrode, welcher 0.458 Volt betrug.

Die gefundenen Werte wurden öfters, besonders im Zweifelsfalle, durch einander kontrolliert. So wurde z. B. die Anordnung $KCl - KBr$ gewählt und dabei beobachtet, ob die gefundene elektromotorische Kraft gleich dem Unterschiede zwischen $AgNO_3 - KCl$ und $AgNO_3 - KBr$ d. h. = 0.106 Volt war. Die gewonnenen Werte waren grösstenteils konstant, bei einigen Salzen schwankten sie um 0.005—0.015. Merkllich grössere Schwankungen zeigten das Phosphorsalz und das Kaliumsilbercyanid, und zwar wurden dabei die beobachteten elektromotorischen Kräfte mit der Zeit kleiner.

Wie die Tabelle lehrt, stimmen bei den unlöslichen Salzen die beobachteten mit den theoretischen Werten überein. Die gleiche Übereinstimmung zeigt sich bei den komplexen Verbindungen, wie bei Ammoniak, in dem KBr löslich ist, bei Rhodanammium, in dem sich $Ag(OH)_2$ löst, bei $Na_2S_2O_3$, das das Rhodanür, nicht aber das Jodid löst, und bei KCy , das das Jodid aufzulösen vermag, während es das Sulfid ungelöst lässt. Erwähnenswert mag auch das folgende sein. Bei der Messung der Löslichkeit des $AgNO_3$ fand ich sie fast ganz gleich der des $AgCl$, obwohl $AgNO_3$ eine viel kleinere elektromotorische Kraft besitzt. Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass auch $AgNO_3$ dieselbe elektromotorische Kraft entwickelte wie $AgCl$, wenn der Kaliumnitritlösung kein $AgNO_3$ zugesetzt wurde. Daraus ging hervor, dass das KNO_3 chlorhaltig war und erst, nachdem es durch $AgNO_3$ von allen Chlorionen befreit war, die ihm eigentümliche elektromotorische Kraft zeigte. Nach sorgfältiger Reinigung des $AgNO_3$ erwies es sich, wie wohl bekannt ist, in einem gewissen Grade löslich, und dies in viel grösserer Masse als $AgCl$. Ich setzte zu den verschiedenen Salzlösungen, wie gesagt, einige Tropfen $AgNO_3$ hinzu und beobachtete dann regelmässig eine Verringerung der elektromotorischen Kraft. Diese Verringerung wurde um so grösser, je mehr $AgNO_3$ zugesetzt war. Es fiel dies besonders bei den komplexen Salzen auf. Die Erscheinung findet aber leicht ihre Erklärung. Mit dem Zusatz von $AgNO_3$ verringert sich die Konzentration des Anions dadurch, dass es sich mit dem Metall verbindet und niederschlägt. Je mehr $AgNO_3$ man z. B. einer KCl -Lösung hinzusetzt, desto mehr $AgCl$ bildet sich, resp. desto weniger Chlorionen bleiben übrig, und dementsprechend verringert sich die elektromotorische Kraft, wie aus der Formel zu ersehen ist. Bei den komplexen Salzen sind zweierlei Vorgänge zu unterscheiden.

1. Durch Zusatz von $AgNO_3$ zu einer KCN -Lösung z. B. bildet sich ein komplexes Kaliumsilbercyanid-Salz, von dem wie erwähnt ein sehr kleiner Teil in Silberionen übergeht, deren Menge mit der Menge

des Doppelsalzes wächst. Sie wird aber um so grösser, je mehr $AgNO_3$ zugesetzt wird, resp. es wird damit auch die Konzentration der Silberionen grösser und demgemäss die elektromotorische Kraft eine kleinere.

2. Durch den Zusatz von $AgNO_3$ wird die KCN -Lösung immer ärmer an KCN , mit anderen Worten: die Bedingungen für die Bildung des Doppelsalzes werden ungünstigere.

Mit der stufenweis zunehmenden Konzentration der Silberionen des Doppelsalzes wird ein Punkt erreicht, wo die Konzentration, resp. die elektromotorische Kraft an der Grenze der Sättigung des einfachen $AgCN$ angelangt ist. Über diesen Punkt hinaus wird die Existenz des Doppelsalzes unmöglich, das einfache Salz bildet sich und fällt nieder. Gegen diese Grenze hin beschleunigte sich auch die Verringerung um ein beträchtliches. Alles dies wird durch die folgende Tabelle, wie gelegentlich der sämtlichen anderen untersuchten Salze, aus den weiterhin dafür zusammengestellten Zahlen anschaulich.

Tabelle II.

Anode $AgNO_3$	Kathode KCy	Hinzugesetzte Menge von 1-n. $AgNO_3$	Beobachtete elektrom. Kraft in Volt
		1 Tropfen	1.180
"	"	2 "	1.164
"	"	3 "	1.154
"	"	4 "	1.150
"	"	5 "	1.137
"	"	6 "	1.132
"	"	7 "	1.120
"	"	8 "	1.105
"	"	9 "	1.094
"	"	10 "	1.086
"	"	12 "	1.068
"	"	14 "	1.028
"	"	16 "	0.977
"	"	18 " Trübung	0.913
"	"	20 " Niederschlag	0.614
"	"	23 "	0.517
"	"	28 "	0.476

Kupfer.

Als Kupfer-Elektrode diente mir in der Flamme ausgeglühtes Kupferblech, das mittels Methylalkohol reduziert und schliesslich elektrolytisch verkupfert worden war. Es wurden beide Reihen Kupfersalze, Oxydul-(Kupro-) und Oxyd-(Kupri-)Salze, untersucht. Die ersteren sind gleichzeitig die schwerlöslichsten. Diese Salze beschickte ich mit Kupro-

ionen, nicht mehr durch Zugießen von einigen Tropfen eines löslichen Kuprosalzes, da dies oft schwierig oder unmöglich wurde, sondern indem ich stets eine kleine Menge der frisch dargestellten entsprechenden Verbindung hinzusetzte. In dieser Weise bereitete ich $CuCl$, $CuBr$, CuJ u. s. w. durch Reduzieren von $CuSO_4$ mit den entsprechenden Alkalisalzen (KCl , KBr , KJ u. s. w.) mittels schwefliger Säure. Als Verbindungssalz wurde 0.1-n. KCl -Lösung benutzt. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Tabelle III.

Salze nach ihrer elektrom. Kraft geordnet	Beobachtete elektrom. Kraft in Volt
$CuCl - NaHCO_3$	0.087
" - KBr	0.114
" - KOH	0.149
" - KJ	0.291
" - $CNSNH_4$	0.307
" - NH_3	0.386
" - K_2S	1.203 (?)

Obwohl es zufolge Mangels an einem allgemeinen Fällungsreagens nicht gelang, die oben geprüften Salze in eine Löslichkeitsreihe zu ordnen, kommen die Versuchsergebnisse den theoretischen befriedigend nahe. So zeigt das Bromür eine kleinere elektromotorische Kraft als das Jodür, und die Thatsache ist, dass man im allgemeinen die Haloidsalze ihrer Unlöslichkeit nach durch die Reihe RCl , RBr , RJ ausdrücken kann. Ferner ist das Jodür in Rhodanammmonium löslich, während das Rhodanür in Ammoniak aufgenommen werden kann. Das Sulfid aber bleibt in NH_3 ungelöst. Neben seinem Tabellenwerte steht ein Fragezeichen, weil wiederholte Versuche hier verschiedene Zahlen lieferten. Im allgemeinen war die elektromotorische Kraft dieser Oxydulsalze recht unkonstant; aufeinanderfolgende Messungen ergaben stets fallende Werte. Die Instabilität erklärt sich wahrscheinlich aus der Oxydierbarkeit dieser Salze.

Bei den Kuprisalzen wurden die folgenden elektromotorischen Kräfte und Löslichkeiten beobachtet:

Tabelle IV.

Salze nach elektromotor. Kraft geordnet	Beobacht. elektromotorische Kräfte in Volt	Absolute elektromotorische Kraft der Anode	Salze nach Löslichkeit geordnet	Verdünnung in Litern
$CuSO_4 - C_2O_4(NH_4)_2$	0.222	- 0.788	$C_2O_4(NH_4)_2$	50
" - Na_2CO_3	0.234	- 0.776	Na_2CO_3	500
" - KOH	0.268	- 0.742	KO	700
" - K_2AsO_4	0.282	- 0.728	Na_2AsO_4	800
" - Na_2PO_4	0.291	- 0.719	Na_2PO_4	1000
" - K_4FeCy_6	0.322	- 0.688	K_4FeCy_6	1000
" - K_2S	1.085	+ 0.075	K_2S	> 1000

Als Fällungsreagens wurde $CuSO_4$, als Verbindungssalz eine 0.1-n. Kaliumsulfatlösung benutzt. Die meisten Kuprisalze gaben ziemlich konstante Werte, es wurden diese gleichwohl mit der Zeit kleiner gefunden. Besonders zu erwähnen sind das Phosphat und das Karbonat. Bei dem letzteren nahm die elektromotorische Kraft im Laufe von 4—5 Stunden um 0.03—0.04 ab.

Blei.

Nach grösseren Bemühungen gelang es, reines Blei auf folgende Weise darzustellen. Eine Lösung von Bleiacetat wurde 2—3 Stunden lang mit dünnen Bleiblättern bei ca. $50^\circ C$. digeriert und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, um das Blei möglichst silber- und kupferfrei zu erhalten. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Das ausgefällte Bleisulfat wurde durch Schmelzen mit Cyankalium reduziert und das so gewonnene Metall in Streifen- und Drahtform als Elektrode benutzt. Für das Studium des Bleis und der weiter abzuhandelnden Metalle verwandte ich Ketten von teilweise veränderter Einrichtung, indem als Kathode stets eine Quecksilber-Kalomel-Elektrode wie oben beschrieben diente. Die Anode enthielt wieder die zu untersuchenden Salze. Die Anode wurde stets mit einigen Tropfen Bleinitrat beschickt. Als Verbindungsflüssigkeit diente eine Normal-KCl-Lösung.

Tabelle V.

Salze nach elektromotor. Kraft geordnet	Beobacht. elektromotorische Kräfte in Volt	Absolute elektromotorische Kräfte in Volt	Salze nach Löslichkeit geordnet	Verdünnungen in Litern
$PbNO_3$ — KCl	0.546	— 0.014	KCl	
„ — $Na_2S_2O_3$	0.553	— 0.007		
„ — KBr	0.561	— 0.001	KBr	
„ — $C_2H_4O_6KH$	0.564	+ 0.004	$C_2H_4O_6KH$	200
„ — KJ	0.617	+ 0.057	KJ	4000
„ — NH_3	0.650	+ 0.090		
„ — K_4FeCy_6	0.652	+ 0.092	K_4FeCy_6	4000
„ — KCy	0.697	+ 0.137	KCy	5000
„ — Na_3PO_4	0.703	+ 0.143		8000
„ — $K_2Cr_2O_4$	0.709	+ 0.149	$K_2Cr_2O_4$ ¹⁾	8000
„ — $(NH_4)CO_3$	0.714	+ 0.154		
„ — Na_2CO_3	0.739	+ 0.179	Na_2CO_3	10000
„ — K_2S	0.612—0.760	+ 0.062—0.200	K_2S	> 10000
„ — KOH	0.788	+ 0.228		

¹⁾ Kohlrausch und Rose haben für $PbCO_3$ durch Interpolation eine grössere Löslichkeit als bei $PbCr_2O_4$ gefunden; es kommt vielleicht dadurch, dass die oben genannten Forscher ganz reines normales Na_2CO_3 , während wir das durch die Reaktion mit $Pb(NO_3)_2$ auf $NaHCO_3$ erzeugte, wobei noch basische Salze daneben

Bei den Chlor-, Brom- und Thiosulfat-Verbindungen des Bleis ist in der obigen Tabelle die Löslichkeit nicht angegeben worden, weil es sich bei ihnen um ziemlich lösliche Salze handelt. Bei den Cyan-, Cyankalium-, Phosphor- und Chromsäure-Verbindungen des Bleis liess sich während des Verdünnens der Übergang aus dem unlöslichen in den gelösten Zustand nicht scharf bestimmen. Alkali, das alle Salze mit Ausnahme des Sulfids löst, zeigt eine grössere elektromotorische Kraft.

Interessant war das Verhalten des Bleis zu Alkali und Ammoniak-Lösung, insofern der dort bei Zusatz von $PbNO_3$ entstandene Niederschlag von Bleihydrat in überschüssigem Ammoniak unlöslich, dahingegen in überschüssigem Alkali löslich ist; es stand demnach bei Anwesenheit von Alkali eine grössere elektromotorische Kraft zu erwarten, als bei Anwesenheit von Ammoniak, und eine solche wurde in der That beobachtet.

Eine noch grössere elektromotorische Kraft als bei Alkalilösung sollte das in Alkali unlösliche Sulfid entwickeln, gleichwohl ergaben wiederholte Versuche für dasselbe einen kleineren Wert. Es ist aber dieser für das Sulfid gefundene Wert nicht absolut verlässlich, weil er nicht konstant blieb, vielmehr binnen 4—5 Stunden bedeutend stieg, bis er sich dem Alkaliwert näherte.

Der bei der Alkalilösung verzeichnete Wert von 0.788 Volt wurde bei der Beschickung mit nur einem Tropfen Fällungsreagens erhalten. Dieser Wert nahm bei weiterem Zusatze davon ab, wie die folgende Tabelle lehrt. Der Punkt, wo ein Niederschlag erschien, ist unterstrichen

Tabelle VI.

Anode	Kathode	Hinzugesetzte Menge von 0.1-n. $Pb(NO_3)_2$	Elektrom. Kraft
Hg—HgCl	— KOH	+ 1 Tropfen	0.788
"	— "	+ 2 "	0.788
"	— "	+ 3 "	0.785
"	— "	+ 4 "	0.782
"	— "	+ 5 "	0.778
"	— "	+ 6 "	0.773
"	— "	+ 7 "	<u>0.769</u>
"	— "	+ 8 "	0.767
"	— "	+ 12 "	0.754
"	— "	+ 20 "	0.748
"	— "	+ 30 "	0.740
Nach einer Stunde			0.736

sich bilden, benutzt haben. Der Wert der elektromotorischen Kraft bei $Pb(NO_3)_2$ + $(NH_4)_2CO_3$, wobei die Bildung der basischen Salze verringert wird, kommt dem des Chromats näher.

Was die Stabilität der Bleisalze betrifft, so zeigten wiederum das Karbonat und das Phosphat auf die Dauer abnehmende Werte; die übrigen Salze blieben längere Zeit hindurch in den Grenzen von 0.01 Volt konstant.

Nickel und Kobalt.

Es gelang keineswegs, absolut reine Metalle und Salze von Nickel und Kobalt zu bekommen. Obwohl mit elektrolytisch ausgeschiedenem Kobalt und Nickel gearbeitet wurde, ergaben sich in den meisten Fällen der gemessenen elektromotorischen Kräfte der Nickel- und in geringerer Masse der Kobaltsalze grössere Schwankungen, deshalb habe ich meine Versuche mit den Salzen dieser Metalle beschränkt.

Die Nickelsalze ergaben folgende Resultate. Die zu untersuchenden Salze wurden durch eine 0.1-n. $NiSO_4$ -Lösung erzeugt.

Tabelle VII.

Salze nach elektrom. Kraft geordnet	Beob. elektrom. Kräfte in Volt	Absolute elektrom. Kräfte
$Hg-HgCl - Na_3PO_4$	0.336	- 0.224
„ — KNO_3	0.338	- 0.222
„ — K_2AsO_4	0.355	- 0.205
„ — $Na_2S_2O_3$	0.482	- 0.078
„ — NH_3	?	?
„ — K_2S	0.576	+ 0.016
„ — KCN	0.750	+ 0.190

Bei der Messung der elektromotorischen Kraft zwischen Ni und NH_3 habe ich zwischen einander verschiedene Werte gefunden. Die Resultate waren als solche sehr unsicher.

Die Beobachtungen wurden durch den Umstand, dass NH_3 schlecht leitet, bezw. dass das Elektrometer sehr wenig empfindlich wurde, noch mehr erschwert. Um das Leitungsvermögen des Ammoniaks zu erhöhen, habe ich einige Tropfen 0.1-n. $(NH_4)SO_4$ -Lösung hinzugesetzt. Doch wurde durch diesen Zusatz die elektromotorische Kraft um 0.06 bis 0.08 Volt vermindert. Bei den meisten Messungen hat sich der Wert von 0.210—0.230 Volt ergeben, dieser Wert stieg in einigen Fällen nach ein bis zwei Stunden bis zu 0.4—0.5 Volt, und dieser letzte Wert scheint der richtige zu sein, da das NH_3 alle anderen versuchten unlöslichen Salze auflöst (ausser das Sulfid).

Das Sulfid zeigt richtig einen noch grösseren Wert, den grössten aber hat das Nickel-Cyankalium-Salz ergeben. KCN löst wie bekannt selbst das NiS sehr leicht. Kaliumnitrit und unterschwefligsaures Ka-

lium gaben, im Verhältnis zu ihrer grossen Löslichkeit, ziemlich grosse Werte dadurch, dass sie mit Nickel komplexe Salze bilden.

Die Untersuchungen mit Kobalt ergaben genauere Resultate als diejenigen mit Nickel, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist. Sämtliche Salze wurden durch einige Tropfen einer 0.1-n. $CoSO_4$ -Lösung mit Kobaltionen beschickt.

Tabelle VIII.

Salze nach der elektrom. Kraft geordnet	Beob. elektrom. Kräfte in Volt	Absolute elektrom. Kräfte
$Hg-HgCl - K_3AsO_4$	0.372	- 0.188
„ $- Na_3PO_4$	0.414	- 0.146
„ $- KNO_3$	0.37—0.50	- 0.190 bis - 0.060
„ $- NH_3$	0.496	- 0.064
„ $- K_2S$	0.600	+ 0.040
„ $- KCN$	0.840	+ 0.320

Die Kobaltsalze verhalten sich im grossen und ganzen wie die Nickelsalze, was auch die Übereinstimmung zwischen den elektromotorischen Kräften der entsprechenden Salze, ungeachtet der grossen Schwankungen, beweist.

Wir meinen, dass die oben angegebenen Resultate genügend sind, die Richtigkeit des anfangs ausgesprochenen Satzes über die elektromotorischen Kräfte der unlöslichen resp. komplexen Salze nachzuweisen.

Damit ist auch ein weiterer Beweis für den engen Zusammenhang der chemischen und elektrischen Erscheinungen geliefert.

Weiter sind die bei manchen Salzen beobachteten Erniedrigungen der elektromotorischen Kräfte auf chemische Vorgänge, welche einer näheren Untersuchung bedürfen, zurückzuführen. Und thatsächlich zeigten diese Erniedrigungen mit der Dauer der Messungen in der Regel die phosphorsauren und kohlen-sauren Salze, bei deren Bildung bekanntlich neben den normalen zu gleicher Zeit basische Salze entstehen.

Einige Resultate von diesen Erniedrigungen bei den Phosphaten seien hier mitgeteilt:

	$Pb_3(PO_4)_2$	$Cd_3(PO_4)_2$	Ag_3PO_4
	0.703 Volt	0.737 Volt	0.341 Volt
	0.708	0.725	0.301
	0.692	0.722	0.310
nach 5'	0.667	nach 5' 0.563	0.288
nach 8'	0.646	nach 10' 0.552	nach 15' 0.280
nach 10'	0.625	nach 15' 0.515	nach 60' 0.308
nach 12'	0.577	nach 60' 0.507	0.287
nach 100'	0.554		

Erniedrigungen in demselben Sinne, aber von viel kleinerem Betrage zeigten die Arsensäure-Salze.

Von besonderem Interesse sind diese Erniedrigungen bei den Carbonaten und auffallend bei den Kupfer- und Bleikarbonaten, wobei neben dem normalen eine Menge von basischen Salzen sich bildet. Bei anderen Carbonaten, wo dieser Fall nicht stattfindet, wie bei $AgCO_3$, z. B. blieben die erhaltenen elektromotorischen Kräfte konstant. Die vorliegende Tabelle wird die Sache besser erklären.

	$CuCO_3$	$PbCO_3$	$AgCO_3$
	0.234 Volt	0.739 Volt	0.200 Volt
	0.231	0.737	0.200
	0.208	0.734	nach 5' 0.201
	0.185	0.731	nach 30' 0.200
nach 15'	0.172	nach 10' 0.687	
	0.168	nach 60' 0.687	
	0.163		
nach 60'	0.180		
	0.180		

Ebenfalls abweichende Werte, aber im umgekehrten Sinne, d. h. mit dem Verlauf der Zeit zunehmende elektromotorische Kräfte, besaßen einige Sulfide, und zwar das Blei- und Zinksulfid. Diese Erscheinung ist vielleicht auf die anfängliche Nebenbildung von Sulfhydriden, welche schliesslich zu neutralen Sulfiden oxydiert wurden, zurückzuführen.

Schon früher wurde uns die Möglichkeit gegeben, die in einer umkehrbaren Kette herrschenden elektromotorischen Kräfte aus den in dieser Kette stattfindenden chemischen Vorgängen zu berechnen. So wird es uns jetzt umgekehrt ermöglicht, aus der Messung dieser elektromotorischen Kräfte auf die chemischen Vorgänge genaue Schlüsse zu ziehen.

Herr Prof. Ostwald hat auf diesem Wege aus der elektromotorischen Kraft die Konzentration der Metallionen in komplexen Salzen ($KCN + AgCN$) berechnet. Ferner hat Behrend¹⁾ ähnliche Berechnungen auf die Quecksilbersalze ausgedehnt. Derselbe hat endlich das Elektrometer als Indikator bei Titrieranalysen angewendet, und es unterliegt keinem Zweifel, dass die Messung der elektromotorischen Kräfte dieser Ketten einen noch viel grösseren Dienst für die chemische Analyse leisten wird.

Am Schlusse ergreife ich die Gelegenheit, Herrn Prof. Ostwald meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die jederzeit während meiner Arbeit bereitwilligst mit Rat und That gewährte Unterstützung.

¹⁾ Diese Zeitschr. 11, 4. 1893.