

# Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge.

Von

CL. IMMERWAHR.

Mit 1 Figur im Text.

Für die Empfindlichkeit analytischer Reaktionen und für das Verhalten von Niederschlägen gegen Reagentien ist die wichtigste Eigenschaft deren Löslichkeit. Die Kenntnis derselben war früher wegen ihrer Kleinheit kaum zu ermitteln, die physikalisch-chemischen Methoden geben jedoch heute mannigfache Möglichkeiten, die Löslichkeiten der verschiedenen Niederschläge wenigstens angenähert aus den leicht zu messenden Ionenkonzentrationen zu berechnen. Es ist nur auffällig, dass diese für die analytische Chemie so ungemein wichtigen Größen noch nicht durch vergleichende Messungen in größerem Umfange ermittelt worden sind. Vorliegende Arbeit, die auf Veranlassung von Herrn Prof. ABEKG unternommen und im chemischen Institut der Bergakademie Clausthal bei Herrn Professor KÜSTER ausgeführt worden ist, hat den Zweck, die Kupferionenkonzentrationen festzustellen, welche in mit den wichtigeren Kupferniederschlägen gesättigten Lösungen auftreten, um so einige Anhaltspunkte für die Löslichkeiten dieser Verbindungen zu gewinnen. Diese Konzentrationen wurden mittels des Potentials bestimmt, das Kupferelektroden in den mit den betreffenden Niederschlägen gesättigten Lösungen zeigen. Sie bilden die quantitativen Belege für die von NEENST, OSTWALD und F. W. KÜSTER<sup>1</sup> schon früher festgestellten Thatsachen. Weitere Reihen von Potentialmessungen anderer Schwermetalle in ihren gesättigten Salzlösungen, soweit dieselben noch nicht bekannt sind, hoffe ich demnächst mitteilen zu können.

---

<sup>1</sup> Vergl. F. W. KÜSTER: „Vorlesungsversuche“, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 1898, 503—505.

Die einzelnen Potentiale wurden nach der DU BOIS-REYMOND'schen Kompensationsmethode ermittelt, wobei ein Akkumulator als Arbeitselement diente und die Kupferelektrode kombiniert mit einer Normalelektrode kompensiert wurde. Der Apparat war der von THIEL<sup>1</sup> benutzte und beschriebene; die Potentiale ließen sich direkt auf 0.0002 Volt ablesen. Die Normalelektrode und der zu messende Elektrolyt befanden sich in einem Thermostaten von 25°.

Als grundlegende Ionenkonzentration für den Vergleich mit der der übrigen Lösungen und zugleich als Kontrolle für die richtigen Angaben meines Messapparates stellte ich nochmals die elektromotorische Kraft von Kupfer in Lösungen von Kupfersulfat in  $n/1$ ,  $n/10$ ,  $n/100$ ,  $n/1000$  molekularen Konzentrationen fest. Als Elektroden wurden in Glasröhren eingeschmolzene Platindrähte gewählt, die aus saurer Kupfersulfatlösung elektrolytisch verkupfert worden waren. Elektroden aus blankgescheuertem Kupferdraht, aus elektrolytisch in saurer und in ammoniakalischer Kupferlösung verkupferem Kupferdraht, sowie aus auf verschiedene Arten verkupferem Platindraht wurden in  $n$ -Kupfersulfatlösung gemessen. Die Potentiale verschiedener Elektroden derselben Art wichen unter einander nur um einige Zehntelmillivolt ab, während Elektroden verschiedener Art Abweichungen bis zu 2 Millivolt gaben. Die Anordnung im Thermostaten wird durch die Skizze auf S. 272 veranschaulicht.

Nachstehende Tabelle giebt einen Überblick über die Resultate dieser Messungen.

CuSO <sub>4</sub> - Konzentration <sup>2</sup>	$\mu_v$	$\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \alpha$	Volt	Differenz		Abs. Pot. = -0.560 + $\pi$ Volt
				gefunden	berechnet	
0.001	93.4	0.7849	+0.0300			-0.5300
0.01	63.0	0.5294	+0.0100	0.0200	0.0244	-0.5500
0.1	39.2	0.3294	-0.0142	0.0242	0.0234	-0.5742
1	20.1	0.1689	-0.0322	0.0180	0.0209	-0.5922

Die Werte für  $\mu_v$  sind nach KOHLRAUSCH-HOLBORN „Leitvermögen der Elektrolyte“ angesetzt, ebendaher stammt der für  $\mu_\infty = 119$  aus  $\mu_\infty = 49 + \mu_\infty = 70$  angenommene Wert. Die Potentialdifferenzen  $^{1/2}\text{Cu}$   $^{1/2}\text{SO}_4$

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 24.

<sup>2</sup> Konzentration bedeutet Mol pro Liter.

zwischen den einzelnen Konzentrationen sind nach der Formel für eine Konzentrationskette

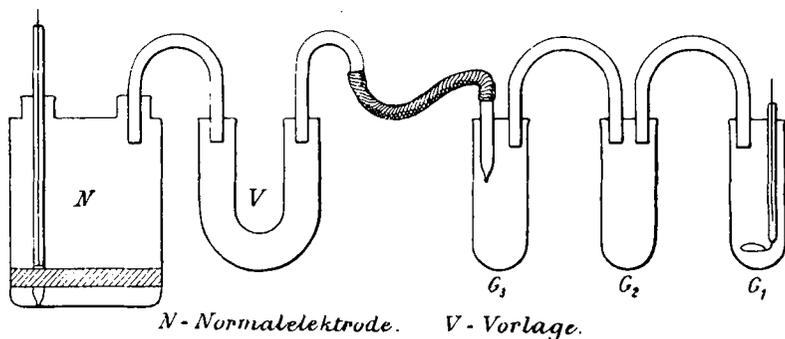
$$\begin{aligned} \pi &= \frac{RT}{n \epsilon_0 \cdot 0.4343} \log \frac{c}{c'}, \\ &= \frac{1.98 \cdot 10^{-4}}{2} \cdot 298 \log \frac{c}{c'}, \end{aligned}$$

berechnet, wo  $c$  und  $c'$  die Kupferionenkonzentrationen in zwei um eine Zehnerpotenz verschiedenen Lösungen bedeuten. Das Potential der Kupferelektrode im  $n$ -CuSO<sub>4</sub>-Lösung in Verbindung mit der Normalelektrode wird in LÜPKE „Elektrochemie“ nach Messungen von F. BRAUN zu  $-0.582$  bei  $18^\circ$ , in LE BLANC „Elektrochemie“ nach Messungen ohne Temperaturangabe (wahrscheinlich ist dieser Wert der nachher zitierten NEUMANN'schen Arbeit entnommen) zu  $-0.585$  Volt angegeben. Ebendort findet sich eine Angabe über Messungen von NEUMANN,<sup>1</sup> wo das Potential Cu | CuSO<sub>4</sub>- $n$  zu  $-0.515$  Volt angegeben wird. In der Originalarbeit findet sich zwar in der allgemeinen Zusammenstellung für die verschiedenen Metallpotentiale in ihren Salzlösungen derselbe Wert, während in den Einzelangaben über Potentialmessungen von Cu | CuSO<sub>4</sub>- $n$ , Cu | Cu(NO<sub>3</sub>)- $n$  und Cu | gesättigte Acetatlösung für die erste Kombination der Wert  $-0.585$  steht. Es ist mithin wohl anzunehmen, daß  $-0.585$  Volt der richtige Wert ist und  $-0.515$  infolge eines Versehens in die allgemeine Tabelle hineingekommen ist. Eine Angabe der Beobachtungstemperatur ist nicht vorhanden, also ist wohl Zimmertemperatur  $=18^\circ$  anzunehmen. Den beiden Angaben nähert sich der von mir bei  $25^\circ$  gefundene mit Berücksichtigung des Temperaturintervalls für den Vergleich in befriedigender Übereinstimmung. Es erübrigt noch hinzuzufügen, daß jede Messung gleichzeitig siebenfach ausgeführt wurde, indem sieben verschiedene Elektroden zur Anwendung gelangten. Mindestens zwei derselben blieben jedesmal stehen, bis das Potential 48 Stunden lang mit konstantem Wert beobachtet war, ein Wert, der auch wegen seines häufigen Wiederauftretens bei den weniger konstanten Elektroden sich als der richtige kennzeichnete.

Es handelte sich bei meinen Messungen hauptsächlich um schwerlösliche Kupfersalze, also um Niederschläge; dieselben mußten zum Zweck der Untersuchung in einer, in Bezug auf die betreffenden Anionen definierten Lösung suspendiert werden. Es wurde

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 14 (1894), 229.

dazu eine bekannte, möglichst gleichartige Konzentration des Fällungsmittels angewendet. Zur Vermeidung einer Flüssigkeitskette wurde dieses zu gleichen Teilen — da KCl nicht allgemein anwendbar wegen der Schwerlöslichkeit einiger Schwermetallchloride — mit  $2n$ -KNO<sub>3</sub> gemischt. Die vorher dargestellten und sorgfältig gewaschenen Niederschläge wurden mit Ausnahme von Cu(OH)<sub>2</sub>, CuCl, CuBr und CuJ, die wegen der raschen Umwandlungen der



betreffenden Substanzen nur kurze Zeit mit der Hand geschüttelt werden konnten, in diesen Lösungen suspendiert, 12—24 Stunden lang im Schüttelapparat gedreht und dann gemessen. Im ersten Gläschen<sup>1</sup> befand sich die mit dem Niederschlag vermischte Lösung, so, daß von ersterem stets so viel in jedem Gläschen war, daß die Elektrode bis ans Glasrohr bedeckt, also dauernd in einer gesättigten Lösung stand. Im zweiten Gläschen war Fällungsmittel mit  $n$ -Kaliumnitrat, im dritten  $n$ -Chlorkalium.<sup>2</sup> Da es nicht ausgeschlossen schien, daß das Potential KNO<sub>3</sub> | KCl eine Fehlerquelle für die Messungen hätte bilden können, so wurde nochmals das Potential von CuSO<sub>4</sub> in  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{100}$  und  $\frac{1}{1000}$  molekularen Konzentrationen in einer Normallösung von KNO<sub>3</sub> gelöst gemessen. Die so erhaltenen Werte sind:

Konzentr.	Volt	Volt ohne KNO <sub>3</sub>
0.1	+0.0140	-0.0142
0.01	+0.0110	+0.0100
0.001	+0.0302	+0.0300

<sup>1</sup> Siehe Figur.

<sup>2</sup> Glas 1 und 2 waren durch einen mit Fällungsmittel + KNO<sub>3</sub>, Glas 2 und 3 durch einen mit  $n$ -KCl gefüllten Heber verbunden (siehe Figur).

Die Differenz ist geringfügig genug, um diese Befürchtung als grundlos zu erweisen.

Es folgt nun die Zusammenstellung der Messungsergebnisse, in der Hauptsache geordnet nach abnehmender Cu-Ionenkonzentration; doch sind einzelne besonders zum Vergleich geeignete Niederschläge neben einander gestellt. Dieselbe ist für jede Lösung nach der Formel:

$$\pi - \pi' = \frac{RT}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot 0.4343} (\log c' - \log c)$$

berechnet, wo  $\pi$  und  $c$  das Potential und die Ionenkonzentration in  $n$ -Kupfersulfat,  $\pi'$  und  $c'$  das Potential und die Ionenkonzentration in der betreffenden Lösung bedeutet.

Tabelle I.

Cu-Salz	Elektrolyt <sup>1</sup>		Volt	Cu <sup>2+</sup> -Ionen-Konzentr.	Abs. Pot. = -0.580 + $\pi$ Volt
	Formel	Konzentr. <sup>2</sup>			
Acetat in ges. Lösung	Na-Acetat	0.05	-0.020	$6.6 \cdot 10^{-2}$	-0.580
CuCO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.046	+0.104	$4.2 \cdot 10^{-6}$	-0.456
Cu(OH) <sub>2</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.00016	+0.167	$3 \cdot 10^{-8}$	-0.393
Cu(OH) <sub>2</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.025	+0.190	$5 \cdot 10^{-9}$	-0.370
CuO aus heisser Lösung gefällt	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.025	+0.262	$1.8 \cdot 10^{-11}$	-0.298
CuO durch Glühen von Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dargestellt	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.025	+0.504	$1.2 \cdot 10^{-19}$	-0.056
CuS	H <sub>2</sub> S	0.067	+0.272	$8.2 \cdot 10^{-12}$	-0.304
CuS	NH <sub>4</sub> HS	0.05	+0.936	$2 \cdot 10^{-34}$	+0.376
CuS	NaHS	0.05	+0.966	$2.5 \cdot 10^{-35}$	+0.406
Weinsäure-Komplex Cu = 0.033 Mol pro Liter	Seignettesalz	0.166	+0.200	$2.3 \cdot 10^{-9}$	-0.360

<sup>1</sup> Bezüglich der Spalte „Elektrolyt“ ist noch zu bemerken, daß dieselbe, wie schon im Text erwähnt, außerdem in Bezug auf KNO<sub>3</sub> normal war.

<sup>2</sup> Konzentration bedeutet hier, wie in allen übrigen Tabellen, die Anzahl Mol pro Liter.

Tabelle II.

Nr.	Cu-Salz	Elektrolyt		Volt		Cu <sup>2+</sup> -Ionen-Konzentration		Abs. Pot. = $-0,560 + \pi$ Volt	
		Formel	Konzentrat.	Anf.-W.	End.-W.	Anf.-W.	End.-W.	Anf.-W.	End.-W.
1	NH <sub>4</sub> -Kompl. Cu = 0,0053 Mol. pro Liter	NH <sub>4</sub> OH	0,084	+0,176	+0,332	1,5 · 10 <sup>-8</sup>	8 · 10 <sup>-14</sup>	-0,384	-0,238
2	NH <sub>4</sub> -Kompl. Cu = 0,017 Mol. pro Liter	NH <sub>4</sub> OH	0,269	+0,206	+0,363	1,5 · 10 <sup>-9</sup>	7 · 10 <sup>-15</sup>	-0,354	-0,197
3	NH <sub>4</sub> -Kompl. Cu = 0,0053 Mol. pro Liter	NH <sub>4</sub> OH	0,402	+0,418	+0,416	9 · 10 <sup>-17</sup>	1 · 10 <sup>-16</sup>	-0,142	-0,148
1	KCN-Komplex <sup>1</sup>	KCN	0,05	+0,539	konstant	7 · 10 <sup>-21</sup>	konstant	-0,021	konstant
2	KCN-Komplex <sup>2</sup>	KCN	0,05	+0,637	+0,583	3,6 · 10 <sup>-24</sup>	2,4 · 10 <sup>-22</sup>	+0,077	+0,023
3	KCN-Komplex <sup>3</sup>	KCN	0,05	+1,230	+1,025	3,5 · 10 <sup>-44</sup>	2,5 · 10 <sup>-37</sup>	+0,670	+0,465

<sup>1</sup> Der KCN-Komplex Nr. 1 war eine gesättigte Lösung; die so gemessen wurde, das in jedem Gläschen Niederschlag im Überschuß dauernd vorhanden war.

<sup>2</sup> Nr. 2 war aus der vom Niederschlag abfiltrierten Lösung Nr. 1 durch Verdünnen mit einem gleichen Volumen n-KNO<sub>3</sub> + 0,05 KCN dargestellt. Die Konzentration dieser Lösung ist demnach =  $\frac{1}{3}$  der Konzentration von Nr. 1.

<sup>3</sup> Nr. 3 war ebenfalls aus dem Filtrat Nr. 1 durch Verdünnen mit n-KNO<sub>3</sub> + 0,05 KCN dargestellt und zwar betrug die Konzentration = 0,091 der Konzentration von Nr. 1.

Beim Messen der Ammoniak-, sowie der beiden verd. Cyankomplexlösungen waren anfangs keine konstanten Werte zu erhalten, ein Zeichen, daß die Cupriionenkonzentration sich fortgesetzt in ihnen änderte. In die mit der Lösung gefüllten Meßgläschen wurden daher Kupferspiralen gesteckt, die nahezu bis auf den Boden des Gefäßes reichten, die Elektrode aber nicht berührten; hierauf wurden die Gläschen sorgfältig mit Paraffin vergossen. Diese Maßregeln sollten dazu dienen, eine Störung des einmal erreichten Gleichgewichtes zwischen Cupri- und Cuproionen durch den nachdiffundierenden Sauerstoff der Luft zu verhindern. Die so gemessenen Lösungen zeigten einen deutlichen Gang der erhaltenen Werte. Das Potential der Cyankaliumlösungen wurde größer, das der zwei ersten Ammoniaklösungen kleiner, während das der dritten zwischen Anfangs- und Endpotential nur eine geringe Differenz zeigt. Die Gläschen wurden so lange stehen gelassen, bis die Messungen durch mindestens 12 Stunden keinen wesentlichen Unterschied mehr aufwiesen, worauf angenommen wurde, daß der Endzustand erreicht sei. Die Werte der Tabelle II geben für diese Lösungen die Cupriionenkonzentrationen, wie sie sich aus dem Anfangs- und Endpotential berechnen. Vielleicht wird es möglich sein, aus diesen Zahlen Schlüsse auf die Konzentration der Cupri- und Cuproionen beim Gleichgewichtszustande zu ziehen. Aus dem Farbloswerden der Ammoniaklösungen läßt sich entnehmen, daß der Komplex, in dem am Anfang das Kupfer zweiwertig war, dasselbe beim Endzustand als einwertiges Metall enthielt. Da bisher noch keine Messungen über den osmotischen Druck der Cuproionen in einer Cuprosalzlösung vorliegen und somit die Lösungstension des einwertigen Kupfers unbekannt ist, so lassen sich aus Potentialmessungen vorläufig Schlüsse auf absolute Cuproionenkonzentrationen nicht ziehen.<sup>1</sup> Die Messungen der Sulfidlösungen wurden ebenfalls in mit Paraffin vergossenen Gläschen ausgeführt, um die Oxydation durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Hier aber fand sich eine andere Schwierigkeit, die diese Potentialmessungen etwas unsicherer macht, als die der übrigen Lösungen. Es zeigte sich nämlich, daß die elektrolytische Verkupferung der Platinelektroden, sowohl in der Schwefelalkali- als auch der Schwefelwasserstofflösung des Sulfids quantitativ in Schwefelkupfer verwandelt worden war, und daß die

---

<sup>1</sup> Die relative, auf Kupferchlorür bezogene Cuproionenkonzentration im Cyan- und Ammoniakkomplex findet sich in Tabelle III.

sechs auf 2 Millivolt unter einander übereinstimmenden Potentiale, die aus beiden Schwefelalkalilösungen erhalten worden waren, sowie die zwei unter einander gleichen aus der  $H_2S$ -Lösung weiter nichts bedeuteten, als das Reduktionspotential der Schwefelionen; dies wurde dadurch bestätigt, daß eine blanke Platinelektrode, die mit einer verkupferten Kupferelektrode zusammen in dasselbe Glas mit Schwefelalkalilösung gestellt wurde, dasselbe Potential gab, wie die mit  $CuS$  überzogenen, während letztere den Wert lieferte, den die zahlreichen Messungen mit verkupferten Kupferelektroden nachträglich auch anzeigten.

Da es aber auch bei Anwendung von Kupferelektroden nicht zu vermeiden ist, daß Kupfer in Schwefelkupfer übergeführt wird, so ändert die Lösung fortdauernd ihre Zusammensetzung, indem Schwefelionen verschwinden, was sich auch durch fortdauerndes Ansteigen der Potentiale kund gab. Doch darf bei der zahlreichen Wiederholung der Messungen wohl gesagt werden, daß die Anfangspotentiale auf 0.005 Volt richtig gefunden sind. Ebenfalls nicht ganz sicher meßbar ist das Potential von Kupferhydroxyd, da dasselbe bei Gegenwart von überschüssigem Alkali bei  $25^\circ$  sehr rasch in das schwarze Kupferoxyd übergeht, was sich auch außer durch die Änderung der Farbe noch durch ein rasches Abnehmen des Potentials anzeigt. Es ist daher der Wert für die  $Cu$ -Ionenkonzentration, der aus der fast neutralen Lösung erhalten worden ist, sicherer, als der Anfangswert, der für die stärker alkalische Lösung als der richtige angenommen wurde. Wenn man aus beiden Konzentrationen das Löslichkeitsprodukt für  $Cu(OH)_2$  berechnet, so ergeben sich dementsprechend völlig verschiedene Werte. Die Umwandlung des  $Cu(OH)_2$  in  $CuO$  wurde nicht weiter verfolgt. In einer ähnlichen Lage befindet man sich bei Betrachtung der Potentiale, die die Lösung von Ferrocyanokupfer in Ferrocyankalium und Ferricyanokupfer in Ferricyankalium liefern. Erstere werden dauernd größer, letztere kleiner; die graugrüne Farbe des Ferricyanokupfers geht an der Berührungsstelle mit der Elektrode in die charakteristisch rotbraune des Ferrocyanokupfers über, während bei dem letzteren äußerlich keine Veränderung wahrnehmbar ist. Auch hier wurden 2 Probegläser, jedes mit einer der betreffenden Lösungen gefüllt, mit Kupferspiralen und festem Verschluss versehen durch eine Woche beobachtet. Das Eintreten eines längere Zeit konstanten Wertes konnte aber bei keiner von beiden beobachtet werden. Der

Vorgang, der sich hier abspielt, könnte durch die Gleichung wiedergegeben werden:



Der Gleichgewichtszustand würde demnach wohl schneller erreicht werden, wenn man Ferrocyanokupfer in Ferricyanokalium- und Ferricyanokupfer in Ferrocyanokaliumlösung suspendierte.

Es wurden nun noch eine Reihe von Potentialmessungen in Cuprosalzlösungen ausgeführt, deren Resultate in Tabelle III verzeichnet sind. Die Kolonne 4 bedeutet die relativen Cuproionenkonzentrationen für die Annahme, daß dieselbe im Chlorür  $c = 1$  ist. Es ergibt sich dann die Formel:

$$\pi_{\text{CuCl}} - \pi' = -\frac{RT}{\epsilon_0 \cdot 0.4343} (\log c' - \log c) = -\frac{RT}{\epsilon_0 \cdot 0.4343} \log c',$$

wonach  $c'$  berechnet ist. Auf diese Weise wurde auch für den Ammoniak- und Cyankomplex die relative Cuproionenkonzentration berechnet und der Tabelle III angeereiht.

Tabelle III. Messungen an Cuprosalzen.

Cu-Salz	Elektrolyt		Volt	Cu'-Ionen-Konzentr. <sup>1</sup>	Abs. Pot. = -0.560 + $\pi$ Volt
	Formel	Konzentr.			
CuCl	HCl	0.05	+0.095	1	-0.465
CuBr	KBr	0.05	+0.156	$9.3 \cdot 10^{-2}$	-0.404
CuJ	KJ	0.05	+0.373	$2 \cdot 10^{-5}$	-0.187
CuCNS	KCNS	0.05	+0.486	$2.4 \cdot 10^{-7}$	-0.074

Cuproionen-Konzentrationen für die in Tabelle II angeführten Ammoniak- und Cyankomplexverbindungen.

Nr.	Cu-Salz	Elektrolyt <sup>2</sup>		Volt	Cu'-Ionen-Konzentr.		Abs.-Pot. = -0.560 + $\pi$ Volt
		Formel	Konzentr.		Anf.-W.	End-W.	
1	NH <sub>3</sub> -Kompl.	—	—	—	$4.2 \cdot 10^{-2}$	$9.6 \cdot 10^{-5}$	—
2	NH <sub>3</sub> -Kompl.	—	—	—	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	—
3	NH <sub>3</sub> -Kompl.	—	—	—	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	—
1	KCN-Kompl.	—	—	—	$3 \cdot 10^{-8}$	konstant	—
2	KCN-Kompl.	—	—	—	$6.5 \cdot 10^{-10}$	$4.8 \cdot 10^{-9}$	—
3	KCN-Kompl.	—	—	—	$5.8 \cdot 10^{-20}$	$1.7 \cdot 10^{-16}$	—

<sup>1</sup> Für CuCl = 1 gesetzt, weil unbekannt, wie im Text bereits vorher erörtert.

<sup>2</sup> Alle in diese Kolonnen gehörigen Werte, siehe Tabelle II, zugehörige Nummer.

Bezüglich der Darstellung der Cuprosalze ist folgendes zu bemerken. Kupferchlorür wurde aus Kupferchlorid mittels Salzsäure und Kupferdrehspähen durch Erwärmen der Lösung bis zur Farblosigkeit und sofortiges Ausgießen in ausgekochtes Wasser hergestellt.

Die weißen, wohl ausgebildeten Krystalle wurden rasch abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit der angegebenen Mischung aus Kaliumnitrat und Salzsäure gewaschen und ungefähr 10 Minuten lang in derselben Mischung suspendiert mit der Hand geschüttelt. Hierauf wurde die Lösung in die Gläschen gefüllt, die mit Kupferspiralen und dann durch Vergießen mit Paraffin sorgfältig gegen den Luftsauerstoff geschützt waren und dann gemessen. Beim Rhodanür wurde seiner größeren Beständigkeit wegen diese Vorsicht nicht angewendet; zwei in offenen Gläschen befindliche Elektroden zeigten konstant 12 Stunden lang den Anfangswert.

Kupferbromür-, -jodür- und -rhodanürlösung wurde — mutatis mutandis — ebenso dargestellt. Diese drei Niederschläge wurden aus Kupfersulfatlösung mit schwefliger Säure und Bromjod- und Rhodankalium gefällt. Die sofort nach dem Einsetzen der Gläser erhaltenen Potentiale weichen bei den einzelnen Elektroden von deren Endwerten, wie sie durch 16 stündiges Stehen als konstant beobachtet wurden, beim Chlorür und Bromür um durchschnittlich 0.002 Volt, beim Jodür um 0.006 Volt ab, und zwar teils nach oben, teils nach unten. Bei den beiden ersten Salzen zeigten je zwei Elektroden von Anfang bis zu Ende den Wert konstant, auf den die weniger gleichmäßigen Elektroden sich später auch einstellten.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf hinweisen, daß für die Berechnung der Löslichkeitsprodukte der verschiedenen Niederschläge aus der Ionenkonzentration des Kupfers und der Konzentration der betreffenden Anionen nach dem Massenwirkungsgesetz vorläufig noch die meisten Daten zur Feststellung der letzteren fehlen. Es wird daher trotz der bekannten Konzentration des zugesetzten Fällungsmittels vielleicht nur möglich sein, das Löslichkeitsprodukt in einigen Fällen angenähert zu berechnen.

*Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, Mai 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Mai 1900