

# Studien zur chemischen Theorie des galvanischen Elementes

von

**Franz Exner,**  
c. M. k. Akad.

und

**J. Tuma.**

Aus dem physikalischen Cabinet der k. k. Universität in Wien.

(Mit 15 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

## Einleitung.

Wir verdanken Sir W. Thomson die Einführung der Methode der Tropfelektroden, durch welche wir in den Stand gesetzt sind Potentiale im Innern von Isolatoren zu bestimmen; es ist bekannt, dass erst durch diese Methode grosse Erscheinungsgebiete, wie z. B. das der atmosphärischen Electricität, einer rationellen Forschung zugänglich gemacht wurden, sowie auch dass man als Tropfelektroden verschiedene Anordnungen, wie Wasser-, Quecksilber-, Schwefelsäure-Collectoren, Flammen, Luntten etc. verwenden kann, kurz jeden Leiter, von welchem sich continuirlich kleine Partikelchen ablösen. Die Geschwindigkeit, mit welcher ein solcher Sammelapparat das Potential das an seinem Zerstäubungspunkte herrscht, annimmt, hängt natürlich von der Capacität des mit ihm verbundenen Elektrometers, von der Menge der sich ablösenden Partikel und von den Verlusten in der Leitung ab. Flammen wirken sehr rasch, Wasser- oder Quecksilber-Collectoren langsamer und Luntten meist ungenügend. Die folgenden Versuche sollen davon ein Bild geben.

Ein isolirter Kupfercylinder von 50 *cm* Höhe und 20 *cm* Durchmesser wurde durch eine Batterie auf das Potential von 160 Volt geladen; eine Kerzenflamme im Centrum des Cylinders diente als Collector und lud das Elektrometer in 20 Secunden bis zum vollen Werth von 160 Volt. Wurde zwischen die Flamme und das Elektrometer ein blanker Verbindungsdraht von 30 *m* Länge eingeschaltet, so wurde der volle Werth erst nach 1 Minute 20 Secunden erreicht. In gleicher Weise wirkte eine kleine Alkoholflamme.

Ein Wassercollector an Stelle der Flamme gab zwar ohne langem Verbindungsdraht auch den vollen Werth, lud aber bei Einschaltung des letzteren das Elektrometer nur mehr bis 125 V. Es ging also hier das Nachladen durch den Collector schon zu langsam vor sich, um die Isolationsverluste zu decken.

Noch schlechter wirkte eine gewöhnliche Lunte, die bei directer Verbindung mit dem Elektrometer nur 50 Volt., und künstlich angeblasen 70—100 Volt. gab. Es können also bei kurzer Leitung sowohl Flammen als Flüssigkeitscollectoren verwendet werden, bei längeren Leitungen sind aber nur Flammen verlässlich.

So lange es sich um die Messung sehr hoher Potentiale handelt, fällt ein Fehler, der den Tropfelektroden anhaftet, nicht ins Gewicht, wird aber von Bedeutung, sobald die zu messenden Werthe auf die Grössenordnung eines Daniell herabsinken; es kann nämlich vorkommen, dass die Tropfelektrode selbst der Sitz einer elektromotorischen Kraft ist, wie dies z. B. bei allen Flammen in Folge des Verbrennungsprocesses der Fall ist und dann summirt sich diese elektromotorische Kraft zu der zu messenden. So hat schon W. Thomson darauf hingewiesen, dass man mittelst einer Flamme zwar die Differenz der Potentiale im Innern eines Zink- und Kupfercylinders messen kann, nicht aber deren absolute Werthe, weil die Flamme selbst elektromotorisch wirkt; dasselbe werden wir bei einer jeden anderen Tropfelektrode auch erwarten müssen, wenn dieselbe so construirt ist, dass sie, z. B. durch chemischen Angriff, elektromotorisch wirkt.

Nun sind in letzter Zeit zahlreiche Messungen mit derartig construirten Tropfelektroden ausgeführt worden, zuerst von

Ostwald<sup>1</sup> und nach dessen Beispiel von Moser<sup>2</sup> und Miesler<sup>3</sup>; es wurden dabei Quecksilbertropfелеktroden verwendet, welche direct in die zu untersuchende Flüssigkeit tauchten und dabei die durch die Reaction der letzteren auf das Quecksilber entstehende Potentialdifferenz infolge irrthümlicher Anwendung eines von Helmholtz ausgesprochenen Satzes vernachlässigt. Es wird aus dem Folgenden hervorgehen, dass dadurch nicht nur die absoluten Werthe um beinahe 1 Daniell falsch bestimmt wurden, sondern dass in vielen Fällen, wie z. B. bei der Messung der galvanischen Elemente durch Miesler, selbst die Richtung der elektromotorischen Kräfte im entgegengesetzten Sinne erscheint. Letzteres gilt auch für zahlreiche Messungen Ostwald's, betreffend die Potentialdifferenz zwischen Metallen und Flüssigkeiten.

Da Moser und auch Miesler nicht elektrometrisch, sondern galvanometrisch, durch Compensation gemessen haben, so tritt hier noch der weitere Fehler der galvanischen Polarisirung der Tropfелеktroden in den Flüssigkeiten hinzu, der, wie weiter unten folgt, gleichfalls eine beträchtliche Grösse ( $-0.8$  bis  $+1.2$  Dan.) erreichen kann.

Wir wollen im Folgenden zunächst den Nachweis liefern, dass die von Ostwald vorgeschlagene Verwendungsart der Tropfелеktroden aus zwei Gründen nicht statthaft ist: erstens wegen des chemischen Angriffes des Quecksilbers in der Flüssigkeit und zweitens wegen der eventuellen Polarisirung. Im weiteren soll dann eine einwurfsfreie Methode zur Bestimmung von Potentialdifferenzen mittelst Tropfелеktroden angegeben und auf die einzelnen Theile der galvanischen Elemente und Voltmeter angewendet werden. Zum Schluss folgt noch eine Bestimmung der Potentiale der zur Erde abgeleiteten Metalle.

---

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. I. (1887).

<sup>2</sup> Anzeiger d. k. Akad. d. Wissensch. Wien. (1887).

<sup>3</sup> Sitzber. d. k. Akad. d. Wiss. Bd. XCVI, S. 983 u. 1321.

## I. Abschnitt.

## Über Quecksilber - Tropfelektroden.

## 1. Chemischer Angriff derselben in Flüssigkeiten.

Gestützt auf den von H. v. Helmholtz <sup>1</sup> aufgestellten Satz, dass „wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolirte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Elektrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Elektrolyt kein verschiedenes Potential haben können,“ glaubt Ostwald, vermittelt solcher Spitzen Flüssigkeiten mit dem Elektrometer ohne Potentialsprung verbinden zu können. Dabei beruft er sich auf einen von König <sup>2</sup> angestellten Versuch, aus welchem sich ergeben soll, dass eine annähernd vollständige Entladung des Quecksilbers und des damit verbundenen Elektrometers durch eine Tropfelektrode möglich sei, so dass dasselbe das Potential der Flüssigkeit angibt.

Dieser Versuch besteht im Wesentlichen darin, dass ein unter verdünnter Schwefelsäure befindlicher und mit dieser durch eine Tropfelektrode verbundener Quecksilbertropfen beobachtet wird. Es zeigt sich da, dass, wenn man dem Tropfen noch ein positives oder negatives Potential mittheilt, in beiden Fällen dessen Oberflächenspannung abnimmt.

Es ist also ein Maximum der Spannung eingetreten, und weil nach einem von H. v. Helmholtz bewiesenen Satze eine Quecksilberoberfläche, die mit einem Elektrolyten in Berührung ist, dann den höchsten Werth der Oberflächenspannung annimmt, wenn der Potentialunterschied zwischen beiden Null ist, folgert man, dass jetzt der Tropfen durch die Elektrode auf das Potential der Schwefelsäure gebracht sei. Es soll hier nur darauf aufmerksam gemacht werden, dass durch nichts die Umkehrbarkeit des letztgenannten Satzes bewiesen ist und dass daher aus dem von König angestellten Versuch auch nicht jene Folgerung gezogen werden darf.

---

<sup>1</sup> Ges. Abh. II.

<sup>2</sup> Wied. Ann. Bd. XVI, S. 1.

Dieses zu bekräftigen, erinnern wir daran, dass schon Quincke<sup>1</sup> gezeigt hat, dass, wenn man Quecksilber aus einer Spitze ausfliessen lässt und das abtropfende Quecksilber mit dem abgetropften durch ein Galvanometer schliesst, ein dauernder Strom im Sinne der fallenden Tropfen fliesst, und Quincke erklärt denselben als identisch mit jenem, den man beim ungleichzeitigen Eintauchen von Elektroden in eine Flüssigkeit, die dieselben chemisch angreift, erhält. Diesen Strom hat auch Ostwald beobachtet. Er glaubt aber, dass die fallenden Tropfen ihre durch Berührung mit der Flüssigkeit erhaltene Ladung an das abgetropfte Quecksilber abgeben und dadurch dessen Potential verändern und zwar so, dass ein Strom vom abgetropften zum tropfenden Quecksilber, welches nach seiner Meinung das Potential der Flüssigkeit hat, fliesst. Ist es nun schon von vornherein unwahrscheinlich, dass durch die statischen Ladungen der einzelnen Tropfen, selbst bei ihrer grossen Zahl, ein Strom gleich jenem eines Elementes zu Stande kommt, so kann man sich überdies noch experimentell von der Unrichtigkeit dieser Vermuthung überzeugen.

Wir beobachteten den erwähnten Strom an einer nach Ostwald's Angabe angefertigten Elektrode. Zuerst liessen wir sie in verdünnter Salzsäure fliessen und schlossen das abgetropfte Quecksilber mit der Elektrode durch ein Galvanometer. Dieses gab einen constanten Ausschlag von 5000 Skalentheilen. Nun wurde die Elektrode aus der Flüssigkeit gehoben und mit einem aus Papier gefertigten, in derselben Salzsäure getränkten und mit dieser durch eine feuchte Schnur leitend verbundenem Cylinder umgeben. Im Innern dieses Cylinders musste nun ein Potential herrschen, welches von dem der Salzsäure nicht verschieden sein konnte und es musste daher eben so viel Elektrizität inducirt werden, als wenn die Elektrode in der Flüssigkeit selbst getropft hätte. Es hätte also derselbe Ausschlag erfolgen sollen, allein es war auch nicht ein Skalentheil zu bemerken.

Die Constanz des Stromes, wenn sich die Tropfelektrode in der Flüssigkeit selbst befindet, beweist übrigens zur Genüge das

---

<sup>1</sup> Poggd. Ann. Bd. CLIII, S. 161.

Vorhandensein einer Potentialdifferenz entweder an der Trennungsfläche von Flüssigkeit und ruhendem oder fliessendem Quecksilber oder an beiden. Es wird sich zeigen, dass im Allgemeinen letzteres der Fall ist, nur ist der Potentialsprung am fliessenden Quecksilber ungleich grösser als am ruhenden, übrigens aber im gleichen Sinne, d. h. die Flüssigkeit ist stets positiv gegen das Quecksilber. Ruhen beide Quecksilberelektroden oder fliessen beide, so ist kein oder nur ein minimaler Strom zu beobachten, weil dann die Potentialdifferenzen beiderseits gleich und entgegengesetzt sind. Unserer Ansicht nach, die im Folgenden noch begründet werden soll, erklärt sich dieses Verhalten sehr natürlich aus dem chemischen Angriff, den das Quecksilber in der Säure erleidet und welcher letztere positiv gegen ersteres macht. Dieser Angriff ist um so stärker, je reiner die Quecksilberoberfläche ist, daher bei der Tropfelektrode bedeutend, bei der ruhenden aber, die durch die gebildete Oxydschichte geschützt ist, nur schwach. In diesem Sinne verläuft auch der Strom, indem die Tropfelektrode das Zink im gewöhnlichen Elemente vertritt.

Beim König'schen Versuch hat man demnach einfach ein galvanisches Element: reines Quecksilber, Säure, oxydirtes Quecksilber, und dem, nicht aber einer allgemeinen Gleichheit der Potentiale, entspricht auch der beobachtete constante Strom.

Dieser Strom, der also eine Folge des chemischen Angriffes der Tropfelektrode ist, führt nach unserer Ansicht bei der König'schen Versuchsanordnung eine Convection des Wasserstoffes nach dem ruhenden Quecksilber herbei, wodurch dieses desoxydirt wird und seine Oberflächenspannung steigt.

Dies geht so weit, bis der Tropfen denselben Grad der Reinheit erlangt hat wie das fast noch unoxydirt abtropfende Quecksilber, wo dann der Strom ganz aufhören müsste. In Wirklichkeit wird dieser Punkt niemals erreicht, weil die Oberfläche des ruhenden gegen die des tropfenden Quecksilbers viel zu gross ist; aber würde er auch erreicht, so wäre darum noch nicht das Quecksilber auf dem Potential der Flüssigkeit, es wären nur die Potentialdifferenzen beiderseits gleich und entgegengesetzt. Ihr absoluter Werth aber würde, wie aus den späteren Messungen hervorgeht, 0·8—0·9 Daniell betragen.

Theilt man dem durch den Eigenstrom desoxydirten Quecksilbertropfen in König's Versuch noch ein positives Potential mit, so heisst das so viel, als man polarisirt ihn mit Sauerstoff, wodurch seine Oberflächenspannung wieder abnimmt; theilt man ihm aber ein negatives Potential mit, so scheidet sich an ihm Wasserstoff aus und der Effekt ist thatsächlich derselbe, offenbar in Folge einer durch den Wasserstoff bedingten Veränderung der Oberfläche.

Dass eine Tropfelektrode in einer Flüssigkeit einen chemischen Angriff erleidet, dagegen verstösst auch gar nicht die anfangs citirte Ansicht von H. v. Helmholtz. Er spricht von einer „schnell“ abtropfenden Quecksilbermasse, d. h. dieselbe muss in einzelnen Tropfen so rasch abgehen, dass sich jeder Tropfen schon ablöst, ehe sich die Doppelschicht so weit ausgebildet hat, dass etwas von der Ladung an das übrige Quecksilber übergegangen ist. Die Herstellung einer solchen Elektrode ist aber in der Praxis nicht ausführbar, und zwar erstens, weil ein so rasches Abtropfen auch nicht angenähert erreicht werden kann, zweitens weil das Quecksilber immer in einem geschlossenen Strahl aus der Spitze austritt, wenn derselbe auch so kurz ist, dass er mit freiem Auge nicht wahrgenommen werden kann; drittens endlich ist es absolut nicht zu vermeiden, dass sich die Flüssigkeit in Folge der capillaren Wirkung zwischen das Glas und das Quecksilber der Elektrode hineinzieht, wodurch das Tropfen natürlich ganz illusorisch wird.

Ostwald ist der Ansicht, dass die Tropfelektrode wenigstens angenähert das Potential der Flüssigkeit annimmt und glaubt das Fehlende durch eine Correctur ergänzen zu können. Zu diesem Zwecke muss ihm aber wenigstens die Differenz zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit bekannt sein. Nun wurden von Bichat und Blondlot Potentialdifferenzen zwischen Flüssigkeiten untereinander und Quecksilber und Flüssigkeiten nach zweierlei Methoden bestimmt. Die erste Methode kommt vorläufig hier nicht in Betracht, doch werden wir im II. Abschnitte darauf zurückkommen. Die zweite Methode besteht im Wesentlichen darin, dass man aus der Flüssigkeit und dem Quecksilber ein Capillarelektrometer construirt und das Potential aufsucht, welches dem Meniscus mitgetheilt werden muss, damit ein

Maximum der Oberflächenspannung desselben eintrete. Es wird dann wieder nach dem zweiten oben genannten Satze von H. v. Helmholtz geschlossen, dass nunmehr das Quecksilber auf dem Potential der Flüssigkeit sei, was, wie aus dem Folgenden hervorgeht, nicht statthaft ist.

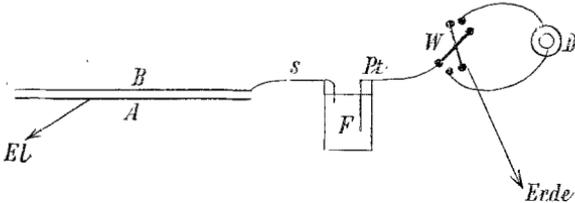
Nehmen wir z. B. an, wir hätten ein Capillarelektrometer mit Salzsäure gefüllt und das Quecksilber im Becher zur Erde abgeleitet, so werden jetzt dieses sowohl als auch der Meniscus in gleicher Weise von der Salzsäure angegriffen und oxydirt. Theilen wir nun dem Meniscus ein negatives Potential mit, so tritt eine Convection des Wasserstoffes nach demselben ein, dieser desoxydirt den Meniscus und dessen Oberflächenspannung steigt. Gleichzeitig mit dem Anwachsen der Reinheit des Meniscus steigt aber auch dessen Potentialdifferenz mit der Flüssigkeit, weil dieselbe für reines Quecksilber offenbar grösser ist als für oxydirtes, es tritt also gerade das Gegentheil von dem ein, was man erreichen will. Durch das dem Meniscus mitgetheilte Potential entsteht also ein Strom, der gleichzeitig aber durch das Element, welches sich bildet, nämlich „oxydirtes Quecksilber, Salzsäure, reines Quecksilber“ compensirt wird; steigt das dem Meniscus mitgetheilte Potential, so wird schliesslich die Quecksilberoberfläche vollkommen rein sein und das Maximum der Spannung erreichen. Bei noch weiterem Anwachsen wird sich am Meniscus Wasserstoff abscheiden, der nicht mehr zur Desoxydation verwendet wird und die Oberflächenspannung wieder herabdrückt. Man sieht daraus, dass dasjenige Potential, welches man dem Meniscus mittheilen muss, damit dessen Oberflächenspannung ein Maximum werde, nichts anderes ist als jenes, welches der elektromotorischen Kraft eines Elementes „oxydirtes Quecksilber, Salzsäure, reines Quecksilber“ entgegengesetzt gleich ist.

Um die Stärke des Angriffes, welchen eine Tropfelektrode in verschiedenen Flüssigkeiten erleidet, direct am Elektrometer messen zu können, wurden folgende Vorversuche angestellt.

Um zunächst nachzuweisen, dass Platin mit Wasser, Schwefelsäure und Kupfervitriol, mit welchen Substanzen später experimentirt werden sollte, keine Potentialdifferenz gibt, wurde folgende Anordnung getroffen:

Es wurde ein Condensator hergestellt (Fig. 1), bestehend aus einer Kohlenplatte *A*, welche dauernd mit einem Quadranten-

Fig. 1.



elektrometer *El* verbunden war und einer Glasplatte *B*, die auf ihrer unteren Seite mit feuchtem Filtrirpapier belegt, isolirt mit Hilfe eines Trägers in einer beliebigen constanten Entfernung von *A* erhalten und abgehoben werden konnte. Das Filtrirpapier wurde mit derselben Flüssigkeit *F*, deren Potential bestimmt werden sollte, befeuchtet und mit dieser durch eine feuchte Schnur *s* verbunden.

In die Flüssigkeit *F* tauchte das Platin, welches mittelst der Wippe *W* entweder mit + oder — einem Daniell *D* geladen oder mit der Erdleitung verbunden werden konnte. Es wurden nun die ersten Ausschläge beobachtet, welche das Elektrometer gab, wenn die Platte *B* abgehoben wurde.

Nun wollen wir uns zunächst die Frage vorlegen, welche Bedeutung diesem Ausschlage zukommt. Bezeichnen wir mit *C* das Potential der Kohlenplatte *A*, mit *F* dasjenige der Flüssigkeit, mit *Pt* das des Platin und mit *E* jenes der Erde, so folgt, wenn die einzelnen Potentialdifferenzen summirt und dem Ausschlage  $\alpha$  gleichgesetzt werden, entsprechend den Grundsätzen der Contacttheorie:

$$\alpha = E | Pt + Pt | F + C | E = C | Pt + Pt | F,$$

wenn das *Pt* direct zur Erde abgeleitet wird.

Wird zwischen das *Pt* und die Erde noch + oder — 1 Dan. geschaltet, so erhält man:

$$\alpha_1 = C | Pt + Pt | F + D$$

$$\alpha_2 = C | Pt + Pt | F - D,$$

wenn mit  $\pm D$  die elektromotorische Kraft des Daniell bezeichnet wird.

Daraus lässt sich berechnen:

$$\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = C|Pt + Pt|F \text{ und } \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} = D.$$

Es gibt also die Formel  $\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2}$  den Werth der Differenz  $C|Pt + Pt|F$  in Bruchtheilen eines Daniell an.

Um den Anforderungen der Contacttheorie vollkommen gerecht zu werden, wurde nun auch die Differenz  $C|Pt$  bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Glasplatte  $B$  durch ein Platinblech ersetzt und dieses, sowie früher durch die Wippe  $W$  entweder auf das Potential Null gebracht oder mit  $\pm 1D$  geladen. Bezeichnen wir die Ausschläge, welche wir erhielten, wenn + oder — ein Daniell mit dem  $Pt$  verbunden wurde, mit  $\beta_1$  und  $\beta_2$ , so folgt:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= E|Pt + C|E + D = C|Pt + D \\ \beta_2 &= E|Pt + C|E - D = C|Pt - D, \end{aligned}$$

woraus

$$\frac{\beta_1 + \beta_2}{2} = C|Pt \text{ und } \frac{\beta_1 - \beta_2}{2} = D,$$

also  $\frac{\beta_1 + \beta_2}{\beta_1 - \beta_2} = C|Pt$  in Daniell ausgedrückt berechnet wird.

Auf diese Weise bestimmten wir die Contactkraft  $C|Pt$  zu  $0.0016 D$ , eine Grösse, welche ihrer Geringfügigkeit halber als Beobachtungsfehler anzusehen ist. Es ist also der frühere Ausdruck  $\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_1}$  einfach gleich der Potentialdifferenz  $Pt|F$  zu setzen.

Es sei noch bemerkt, dass die ersten Ausschläge des Elektrometers bis zu zwei Daniell dem Potential genau proportional waren, und nun mögen die Resultate unserer Messungen der Potentialdifferenzen  $Pt|H_2O$ ,  $Pt|H_2SO_4$  und  $Pt|CuSO_4$  folgen.

$F$	Zahl der Ablesungen	Mittelwerthe von		$\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2} = Pt   F$
		$\alpha_1$	$\alpha_2$	
H <sub>2</sub> O	10	+53·6	—53·5	+0·001 Daniell
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	42·33	—43·17	—0·01 „
CuSO <sub>4</sub>	4	49·7	—49·5	+0·002 „

Da ein Beobachtungsfehler von 1% bei diesen Messungen leicht möglich ist, können wir wohl diese Potentialdifferenzen gleich Null setzen und annehmen, dass man mittelst reinem Platin diese Flüssigkeiten ohne Potentialänderung ableiten könne. Man sieht, dass man auf diese Art auch Potentialdifferenzen anderer Metalle mit Flüssigkeiten bestimmen könnte. Wir werden aber im II. Abschnitte eine andere einfachere Methode angeben. Nichtsdestoweniger haben wir nach dieser Methode wiederholt Controlversuche angestellt, und wir werden an passender Stelle darauf zurückkommen.

Diese Eigenthümlichkeit des reinen  $Pt$ , dass es mit H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> keine Potentialdifferenz gibt, benützten wir, um den chemischen Angriff einer Tropfelektrode direct am Elektrometer zu messen. In ein Gefäss, welches mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt war, tauchten eine Pt- und zwei Tropfelektroden, welche wir mit  $Hg_a$  und  $Hg_b$  bezeichnen wollen. War das Platin abgeleitet und eine der Tropfelektroden an das Elektrometer geschaltet, so gab der Ausschlag die Potentialdifferenz zwischen der Pt- und der betreffenden Tropfelektrode an. Wurde eine der Tropfelektroden abgeleitet, die andere mit dem Elektrometer verbunden, so waren weitere drei Combinationen möglich: entweder es tropft keine oder es tropft nur eine oder es tropfen beide Elektroden. Im ersten der drei Fälle erhielt man die Differenz zwischen zwei ruhenden Quecksilbermassen, die unter dem chemischen Angriffe durch eine Flüssigkeit stehen, im zweiten die Beziehung zwischen einer unter einem Elektrolyten ruhenden und einer sich schnell erneuernden Quecksilberoberfläche.

Da es für uns nicht von Bedeutung war besonders genaue Messungen anzustellen, haben wir in der Regel Quecksilber ver-

wendet, wie es sich eben im Laboratorium vorfand und nur anhangsweise wurden noch einige Messungen mit eigens zu diesem Zwecke vorbereitetem und bis zum Augenblicke der Beobachtung unter einer Stickstoffatmosphäre gehaltenem Quecksilber, nach Art der Quincke'schen Versuche ausgeführt. Die diesen zuletzt erwähnten Messungen entstammenden Werthe sind in nachfolgender Tabelle mit \* bezeichnet.

Abgeleitet		Differenz in Daniell	
zur Erde	zum Elektrometer		
<i>Pt</i>	Hg <sub>a</sub> tropft	—0·50	} H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O (2:25)
<i>Pt</i>	Hg <sub>b</sub> „	—0·52	
Hg <sub>a</sub> tropft nicht	Hg <sub>b</sub> „	—0·34	
Hg <sub>b</sub> „ „	Hg <sub>a</sub> „	—0·48	
Hg <sub>a</sub> tropft	Hg <sub>b</sub> tropft	0	
Hg <sub>a</sub> tropft nicht	Hg <sub>b</sub> tropft nicht	0	
* ruhendes Hg	* Hg tropft rasch	—*0·67	
* ruhendes Hg	* Hg fließt geschlossen	—*0·65	
* <i>Pt</i>	* ruhendes Hg	—*0·17	
<i>Pt</i>	Hg <sub>a</sub> tropft	—0·22	
Hg <sub>a</sub> tropft nicht	Hg <sub>b</sub> „	—0·1	
Hg <sub>b</sub> tropft nicht	Hg <sub>a</sub> „	—0·1	
* ruhendes Hg	* Hg tropft rasch	—*0·22	
* ruhendes Hg	* Hg tropft geschlossen	—*0·23	
<i>Pt</i>	Hg <sub>a</sub> tropft	—0·3	} H <sub>2</sub> O
<i>Pt</i>	Hg <sub>a</sub> tropft nicht.	—0·06	
Hg <sub>b</sub> tropft nicht.	Hg <sub>a</sub> tropft.	—0·24	

Aus dieser Tabelle und namentlich aus den mit \* bezeichneten Werthen für die Potentialdifferenz zwischen ruhendem und tropfendem Quecksilber in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann zwischen ruhendem Quecksilber und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sieht man deutlich, welches die wirklichen Vorgänge sind, die sich beim Gebrauche Ostwald'scher Tropfelektroden einstellen.

Ruhendes Quecksilber ladet sich gegen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit —1·17 Daniell oder umgekehrt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegen ruhendes Quecksilber mit + 0·17 Daniell. Diese geringe Potentialdifferenz hat ihren Grund

darin, dass sich die Oberfläche des Quecksilbers oxydirt und dieses vor einem weiteren chemischen Angriffe schützt. Anders ist es, wenn die Oberfläche fortwährend rein erhalten wird, wie dieses bei einer fliessenden Elektrode der Fall ist. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, steigt dann die Potentialdifferenz des Quecksilbers mit der Schwefelsäure, und zwar in unserem Falle auf 0·84, wie sich aus der Summe der Werthe 0·67 und 0·17 in obiger Tabelle ergibt, wobei sich das Quecksilber negativ ladet. Je rascher das Quecksilber ausfliesst, desto schneller wird die Oberfläche erneuert und desto grösser wird die Differenz mit der Schwefelsäure.

Wir kommen sonach zu dem Schlusse, dass eine Tropf-elektrode in verdünnter Schwefelsäure gegen letztere ein Potential von circa  $-0\cdot84$  D. hat, dass aber keineswegs zwischen beiden Körpern Gleichheit der Potentiale besteht. Bichat und Blondlot<sup>1</sup> haben für die Differenz Quecksilber/Schwefelsäure den übereinstimmenden Werth 0·842 erhalten. Sie vermuthen den Sitz dieser Differenz (im Capillarelektrometer) aber irrthümlicher Weise an der Grenze von ruhendem Hg und  $H_2SO_4$ , während er sich an dem durch den Compensationsstrom desoxydirten Capillarmeniscus befindet, d. h. an der reinen Quecksilberelektrode. Gleicherweise findet er sich bei Anwendung Ostwald'scher Tropfelektroden an der Grenze von Flüssigkeit und tropfendem Hg, d. h. wieder an der reinen Elektrode.

Man sieht daraus, dass bei Anwendung Ostwald'scher Elektroden die Fehler durch Vernachlässigung dieses Potential-sprunges circa 0·8 D. betragen, und so gross sind in der That die Differenzen zwischen den von Ostwald und den von uns gefundenen Werthen, wie aus den späteren Tabellen hervorgehen wird.

Wendet man, wie Moser und Miesler, die galvanometrische Methode an, so verringert sich diese Differenz etwas und zwar durch das Hinzukommen eines zweiten Fehlers — der galvanischen Polarisation — die den Effect des ersten zum Theile annullirt.

---

<sup>1</sup> Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie, II. (1888).

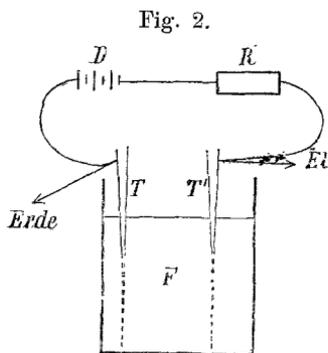
Es mag hier auch bemerkt werden, dass die Versuche von Krouckholl<sup>1</sup>, wonach ein Kupferdraht in verdünnter Säure sich plötzlich negativ ladet wenn er gedehnt wird, durchaus nichts mit der Streckung von Doppelschichten zu thun hat; der Versuch erklärt sich einfach dadurch, dass die oxydirte Oberfläche des Drahtes durch die Dehnung zerreisst und so momentan reine Stücke der Kupferoberfläche mit der Säure in Berührung kommen, wodurch sie — wie alle Metalle durch den chemischen Angriff — negativ elektrisch werden.

## 2. Polarisirbarkeit Ostwald'scher Tropfelektroden.

In dem bisher Mitgetheilten behandelten wir nur den chemischen Angriff, den die nach Ostwald's Angabe construirten Tropfelektroden in Flüssigkeiten erleiden, als Fehlerquelle der Messungen, welche mit ihrer Hilfe angestellt werden. Ausser dieser tritt aber noch eine andere auf, welche bei allen mit diesen Elektroden angestellten galvanometrischen Messungen ins Gewicht fällt, nämlich deren Polarisirbarkeit.

### I. Versuch.

Um die Gesamtgrösse der Sauerstoff- und Wasserstoffpolarisation zweier in ein und dasselbe mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (spec. Gewicht 1.05), gefülltes Gefäss tauchender Tropfelektroden zu ermitteln, wurde folgende Anordnung getroffen:



Zwei Tropfelektroden  $T$  und  $T'$  tauchten in die betreffende Flüssigkeit  $F$  (Fig. 2) und wurden durch eine galvanische Batterie und einen Widerstandskasten geschlossen.

Die eine der Elektroden wurde zur Erde abgeleitet, die andere mit dem Elektrometer verbunden.

Bedeutet nun

- $\alpha$  den am Elektrometer abgelesenen Ausschlag,
- $E$  die elektromotorische Kraft der Batterie  $D$ ,
- $x$  den Widerstand im Rheostaten  $R$ ,

<sup>1</sup> C. R. Bd. 104. S. 1436 (1837).

$w$  den Widerstand der Batterie,  
 $W$  den Widerstand der Elektroden,  
 $P$  die Grösse der Polarisation,  
 so gilt die Formel

$$\alpha = E \frac{W}{W+w+x} + P \frac{w+x}{W+w+x},$$

woraus sich

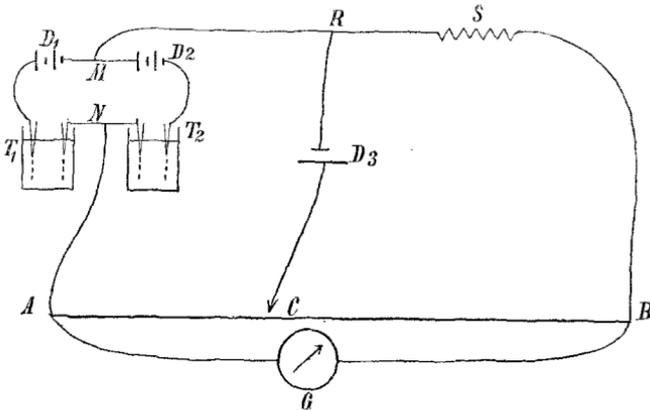
$$P = \frac{\alpha(W+w+x) - EW}{w+x}$$

berechnen lässt.

Man sieht aus dieser Formel, dass, wenn der Widerstand im Rheostaten sehr gross wird gegen den Widerstand der Batterie  $w$  und jenen der Elektroden  $W$ ,  $P$  sich immer mehr dem Werthe von  $\alpha$  nähert.

Um diese Formel anwenden zu können, mussten wir den Widerstand der Elektroden annähernd zu bestimmen suchen. Zu diesem Zwecke bedienen wir uns der von v. Lang<sup>1</sup> für die Bestimmung des Widerstandes im galvanischen Lichtbogen angegebenen und auch in diesem Falle verwendbaren Methode.

Fig. 3.



Es wurden zwei Paare von Tropfelektroden  $T_1$  und  $T_2$  (Fig. 3) mit zwei Paaren hintereinander geschalteter Daniell-Elemente  $D_1$  und  $D_2$  geschlossen. Zwischen den beiden Elementen- und Tropfelektrodenpaaren existiren dann Punkte  $M$  und  $N$ ,

<sup>1</sup> Sitzber. d. Wr. Akad. Bd. XCI, S. 844 (1885).

welche gleiches Potential haben, vorausgesetzt, dass der Widerstand der Elektrodenpaare nicht so verschieden ist, dass der Punkt  $N$  in eines derselben hineinfällt.

Wir nahmen an, dass die Elektroden annähernd gleiche Widerstände besitzen. Wir konnten also durch zwei solche Punkte  $M$  und  $N$  das ganze System in eine Wheatston'sche Brücke  $RACB$  schliessen und mittelst des Stromes eines Daniells  $D_3$  und des Vergleichswiderstandes  $S$  den Widerstand desselben bestimmen. In der Figur bedeuten  $AB$  den Brückendraht und  $G$  das Galvanometer.

Ist der auf diese Weise bestimmte Widerstand des untersuchten Systems  $= y$ ,  $w$  der Widerstand eines Paares von Elementen und  $W$  jener eines Elektrodenpaares, so folgt:

$$\frac{1}{y} = \frac{2}{w + W},$$

woraus  $W = 2y - w$  folgt.

Bei unserer Messung war  $\frac{w}{2} = 0.6$  S. E. und  $W$  für ein Paar stäubender Elektroden gleich 21 S. E., für geschlossen fließende gleich 9.2 S. E.

Aus der Formel

$$P = \frac{\alpha(W + w + x) - EW}{w + x}$$

kann nun durch Substitution der gefundenen Werthe von  $w$  und  $W$  die Grösse der Polarisation berechnet werden.

Polarisation in  $H_2SO_4 + H_2O$  (spec. Gew. = 1.05).

Die Versuchsanordnung ist die in Fig. 2 dargestellte. Zur Polarisation wurden drei Daniell-Elemente verwendet. Es ist also in die Formel

$$P = \frac{\alpha(W + w + x) - EW}{w + x}$$

für  $E$  der der elektromotorischen Kraft dreier Daniell entsprechende Ausschlag zu setzen, welcher in unserem Falle 170 Skalentheile betrug.

Die Elektroden flossen geschlossen. Es ist also:

$$E = 170$$

$$W = 9 \cdot 2$$

$$w = 1 \cdot 8.$$

Die Beziehung zwischen  $\alpha$  und  $x$ , sowie die berechneten Werthe für  $\alpha$ , welche abzulesen wären wenn keine Polarisation vorhanden wäre, dann die nach der Formel bestimmten Werthe von  $P$ , sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

$x$	$\alpha$ beobachtet	$P$ berechnet	$P$ in $D$ ausgedrückt	Berechnete Werthe von $\alpha$ für $P = 0$
0	151·5	56·94	1·004	142
5	141	94·7	1·67	97·75
10	133	104·2	1·84	74·5
20	125	106·0	1·87	50·45
40	118	106·6	1·88	30·66
60	113	104·5	1·84	22·0
80	110	103·2	1·82	17·2
100	108·5	102·95	1·815	14·0
120	108	103·5	1·825	11·94
150	107	103·2	1·82	9·7
200	105·5	102·6	1·81	7·4
250	103·5	99·47	1·75	6·0
300	102·5	100·44	1·77	5·0
400	101·5	99·9	1·76	3·8
1000	97	96·03	1·69	

Diese Werthe sind in beistehender Fig. 4 (siehe Seite 18) durch eine Curve versinnlicht. Darin bedeutet:

..... den Verlauf der abgelesenen Ausschläge,

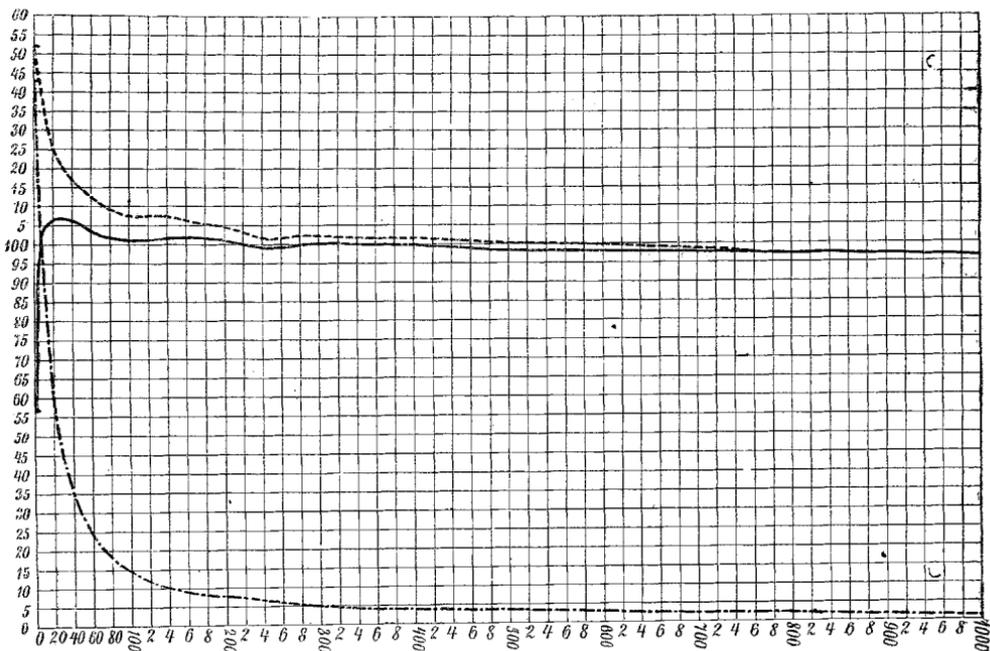
————— " " " berechneten Werthe von  $P$ ,

— · — · — " " " Werthe von  $\alpha$ , wenn keine Polari-

sation vorhanden wäre.

Aus dieser Tabelle, und noch besser aus der Figur ist zu ersehen, dass Tropfelektroden, welche in einer Flüssigkeit

Fig. 4.



tropfen, nicht unpolarisierbar sind. Dass die ausgezogene Curve der berechneten Werthe von  $P$  anfangs stark ansteigt anstatt sogleich von einem höheren Punkte allmählig abzufallen, mag wohl seinen Grund in der ungenauen Bestimmbarkeit des Widerstandes der Elektroden haben, welcher sich natürlich bei jeder Veränderung des Ausfliessens des Quecksilbers ebenfalls einigermaßen ändert und dessen Einfluss auf das Resultat bei geringem äusseren Widerstande bedeutend wird. Man sieht aus der Figur 4 auch, dass bei grösseren Widerständen, z. B. bei 700 S. E. der Ausschlag  $\alpha$  des Elektrometers fast nur mehr von der Polarisation herrührt.

Nachdem wir gesehen haben, dass an geschlossen fliessenden Tropfelektroden eine starke Polarisation stattfindet, versuchten wir irgend eine Weise zu finden, um dieselbe zu beseitigen. Dass dies nicht gelungen ist, soll im Folgenden gezeigt werden. Wir begannen damit, die Ausflussspitzen so fein

zu machen, dass wenigstens mit freiem Auge ein geschlossener Quecksilberstrahl nicht wahrnehmbar war. Der Widerstand eines Paares solcher stäubender Elektroden wurde, wie schon erwähnt, mit 21 S. E. bestimmt. Im übrigen war die Anordnung die frühere wie sie in Fig. 2 zur Darstellung gebracht ist. Wir haben also hier:

$$\begin{aligned} E &= 170 \\ W &= 21 \\ w &= 1.8 \end{aligned}$$

und bringen wieder eine Tabelle, aus welcher die Beziehungen zwischen den Widerständen im Rheostaten, den beobachteten Elektrometerausschlägen  $\alpha$ , den berechneten Werthen für die Polarisation  $P$  und dem Verlaufe von  $\alpha$  für den Fall, dass  $P = 0$  wäre, zu ersehen sind.

$x$	$\alpha$ beobachtet	$P$ berechnet	$P$ in Daniell ausgedrückt	Berechnete Werthe von $\alpha$ für $P = 0$
0	163	69.67	1.22	157.32
5	155	105.6	1.86	129.17
10	149	111.5	1.96	109.48
20	142	114.0	2.01	83.9
40	134	113.77	2.00	57.8
60	128	113	1.99	43.37
80	124	112.94	1.99	34.9
100	123	113	1.99	29.24
120	121	112.9	1.99	25.15
140	120	112.4	1.98	22.0
160	119.5	112.8	1.98	19.64
180	118.5	112.4	1.98	17.7
200	117.0	111.38	1.96	16.12
250	116	111.4	1.96	13.16
300	115.5	111.6	1.96	11.12
500	111.5	108.9	1.92	6.87
1000	107.5	106.5	1.88	3.51

Vergleicht man die Werthe von  $P$  in dieser Tabelle mit jenen der vorigen, so sieht man auf den ersten Blick, dass die

jetzigen die grösseren sind, dass also bei fein stäubenden Elektroden die Polarisation grösser ist als an solchen, welche geschlossen fliessen und der Flüssigkeit eine grössere Oberfläche darbieten.

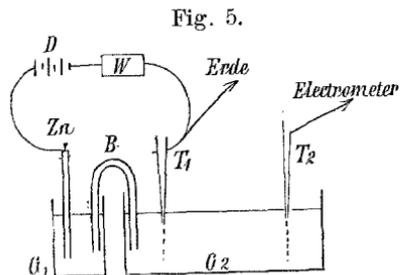
In den bisher angestellten Versuchen wurde die Gesamtwirkung der Polarisation an zwei in ein und dasselbe Gefäss tauchenden Quecksilbertropfelektroden gemessen. Es soll nun noch die Grösse der Sauerstoff- und Wasserstoffpolarisation bestimmt werden.

Zu diesem Zwecke wurde folgende Versuchsanordnung getroffen: Von den zwei Gefässen  $G_1$  und  $G_2$  (Figur 5)

wurde das erste mit  $ZnSO_4$ , das zweite mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, und beide durch einen capillaren, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Bügel  $B$  verbunden. In das Zinkvitriol in  $G_1$

tauchte ein Zinkstab  $Zn$ , in die Schwefelsäure im Gefässe  $G_2$  tauchten zwei Tropfelektroden  $T_1$  und  $T_2$ . Der Zinkstab und die Elektrode  $T_1$  wurden durch 3 Daniell  $D$  und einen Widerstandskasten  $W$  geschlossen,  $T_2$  mit dem Elektrometer verbunden.

Wegen des grossen Widerstandes des Bügels war die ganze Füllung in  $G_2$  auf annähernd gleichförmigem Potential. Wäre dies nicht der Fall gewesen, so hätte dieser Zustand durch Schaltung von Widerständen im Widerstandskasten  $W$  herbeigeführt werden können.  $T_1$  und  $T_2$ , zwei besonders feine, nach Ostwald's Angaben construirte Elektroden zeigten sich, wenn man die Batterie  $D$  ausschaltete, vollkommen gleich. Es wurden nun die Elemente  $D$  so geschaltet, dass die Elektrode  $T_1$  die Anode bildete, und es ergaben sich bei Schaltung von Widerständen von 0—300 S. E. constante Werthe für die Sauerstoffpolarisation, nämlich —0.8 Daniell. Die Constanz der Ausschläge bei der Schaltung der Widerstände zeigt, dass kein merklicher Theil des Stromgefälles mehr in das Gefäss  $G_2$  fiel. In Folge der Oxydation des Quecksilbers der Elektrode  $T_1$  hörte diese sogar zu tropfen auf. Es wurden nun die Daniell's um-



gekehrt, so dass  $T_1$  Kathode wurde, und sofort fing die Elektrode wieder zu tropfen an, indem das Quecksilberoxyd reducirt wurde. Ohne Schaltung eines Widerstandes war die Wasserstoffpolarisation  $+1.2$  Daniell, bei 5000 S. E. Widerstand noch  $+1.12$  Daniell.

Es folgt somit als Resultat dieses Abschnittes, dass die Ostwald'schen Tropfelektroden in Folge des chemischen Angriffes, den sie in den Flüssigkeiten erleiden, mit diesen eine bedeutende Potentialdifferenz zeigen; bei verdünnter Schwefelsäure beläuft sich diese Potentialdifferenz auf  $0.84$  D. Auch sind die Tropfelektroden einer galvanischen Polarisation von  $-0.8$  bis  $+1.2$  D., je nach der Stromesrichtung, unterworfen.

Zum Schlusse sei noch einiges über das Verhältniss gesagt, in welchem Ostwald's Messungen der Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten zur Contacttheorie stehen. Wenn man ein Metall in eine Flüssigkeit taucht und diese durch eine Tropfelektrode zum Elektrometer ableitet, so bedeutet die Ablesung, die man dann macht, nach der Contacttheorie, abgesehen von dem chemischen Angriff auf das Quecksilber:

$$\begin{aligned} \text{Erde} \mid \text{Metall} + \text{Metall} \mid \text{Flüssigkeit} + \text{Quecksilber} \mid \text{Erde} = \\ = \text{Quecksilber} \mid \text{Metall} + \text{Metall} \mid \text{Flüssigkeit}. \end{aligned}$$

Ostwald muss also die Potentialdifferenz Quecksilber | Metall gleich Null annehmen, wenn er glaubt, so die Differenz Metall | Flüssigkeit zu messen. Diese letztere Annahme werden wir im weiteren Verlaufe der Abhandlung auch machen. Aber es muss nochmals betont werden, dass Ostwald in Folge des chemischen Angriffes des Quecksilbers nicht die Grösse Metall | Flüssigkeit, sondern Metall | Flüssigkeit + Flüssigkeit | Quecksilber misst.

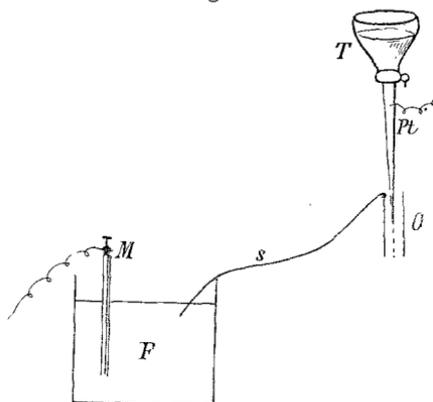
## II. Abschnitt.

### Methoden zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft zwischen Metallen und Flüssigkeiten.

Nachdem wir im vorhergehenden Abschnitte gezeigt haben, warum mittelst der von Ostwald construirten Tropfelektroden eine annähernd richtige Bestimmung der Potentialdifferenzen

zwischen Metallen und Flüssigkeiten nicht möglich ist, soll nun eine Methode beschrieben werden, welche von den im vorigen

Fig. 6.



Abschnitte erörterten Fehlerquellen frei ist. Wenn *M* und *F* in Fig. 6 das Metall und die Flüssigkeit sind, deren Potentialdifferenz zu bestimmen ist, so verbinde man die letztere durch eine feuchte Schnur *s* mit einem aus Filtrirpapier verfertigten, sonst isolirten Cylinder *C*, welcher mit derselben Flüssigkeit

getränkt ist. Weiters ziehe man einen Glasrichter *T* an seinem Ende in eine feine Spitze aus und bringe ihn gut isolirt in die in der Figur angedeuteten Stellung, und zwar so, dass, wenn man Quecksilber durch die Spitze ausfließen lässt, der austretende Quecksilberstrahl innerhalb des Cylinders zerstäubt. Leitet man nun dieses Quecksilber zu einem Elektrometer ab, so wird dieses bis zu jenem Potential geladen, welches an der Stelle des Zerstäubungspunktes herrscht. Dieses wird aber gleich jenem des Flüssigkeitscylindeis sein, und man ist also auf diese Weise im Stande, das einer Flüssigkeit zukommende Potential zu bestimmen, ohne dieselbe durch einen Metallcontact abzuleiten.

Dies ist in Kurzem die Angabe der Methode. Um die bei der Messung anzuwendenden Vorsichtsmassregeln und die einzuführende Correctur zu erörtern, soll gleich eine genaue Darstellung unserer Versuchsanordnung folgen. Beginnen wir also bei der Tropfelektrode *T*. Diese war aus einem Scheidetrichter mit einem etwa 2—3 dm langen Ausflussrohre verfertigt, in welches behufs Ableitung zum Elektrometer ein Platindraht *Pt* eingeschmolzen war. Am Ende des Rohres wurde ein 1—1.5 mm weites in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr eingesiegelt. Diese Spitze soll nicht zu enge sein, weil dadurch erstens die Ladung des Elektrometers unnöthigerweise verzögert wird und zweitens eine zu enge Spitze sich ungemein leicht verstopft. Andererseits soll sie auch nicht zu

weit sein, weil dann die Ausschläge nicht selten schwankend und unsicher werden. Eine Ausflussmenge von 1 — 2 cc per Minute bei 30cm Druck erwies sich als passend. Das zur Verwendung kommende Quecksilber soll möglichst trocken sein und nach dem Abtropfen in einem Gefässe, welches etwas Wasser enthält, aufgefangen werden. Lässt man es nämlich in ein trockenes und leeres Gefäss tropfen, so entsteht durch die Reibung des auf den Boden desselben fallenden Quecksilbers Elektrizität, welche ihre Kraftlinien in den oberhalb befindlichen Cylinder sendet und dadurch die Beobachtung stört.

Es findet aber auch durch die Reibung des Quecksilbers an den Wänden der Tropfelektrode selbst Elektrizitätsentwicklung statt und man muss daher eine dem entsprechende Correctur anbringen. Diese Correctur findet man, indem man den Ausschlag beobachtet, welchen man erhält, wenn der Zerstäubungspunkt des Quecksilbers von einem Raume umgeben ist, welchem man das Potential Null zuschreiben muss. Dies erreichten wir dadurch, dass wir die Elektrode in einem aus harter Gaskohle, Platin, Anthracit oder Gold verfertigten Cylinder tropfen liessen und erhielten damit vollständig gleiche Werthe. Die so erhaltenen Ausschläge schreiben wir der Reibung des Quecksilbers am Glase, ausserdem aber auch der Abgabe von Elektrizität an die Leitungsdrähte durch den elektrischen Staub der Luft zu, welcher sich fortwährend auf dieselben absetzt. Daher kommt es, dass die Correctur wohl in der Regel während einer Reihe von Ablesungen vollkommen constant blieb, sich aber von Tag zu Tag änderte. War die Luft ziemlich staubfrei, so zeigte sich, wenn die Elektrode in einem der erwähnten Cylinder tropfte, ein negativer Ausschlag bis zu  $-\frac{1}{5}$  Daniell. War mehr Staub vorhanden, so wurde dieser Ausschlag mehr oder weniger compensirt und nicht selten sogar positiv. Dieser ist von dem Materiale und der Grösse des verwendeten Cylinders unabhängig, sowie auch unabhängig von der Grösse des zu messenden Potentials. Bei allen Messungen mit der Tropfelektrode liest man also um diesen Ausschlag zu viel ab und muss ihn von dem Gesamtausschlage subtrahiren, um jenen Werth zu erhalten, der dem thatsächlich an der Spitze der Elektrode herrschenden Potential entspricht.

Wie sich die Anwendung einer solchen Correctur, vom Standpunkte der Contacttheorie betrachtet, gestaltet, soll später erörtert werden.

Eine weitere Frage, welche hier beantwortet werden muss, ist die, ob und unter welchen Bedingungen im Innern eines Hohlcyinders dasselbe Potential herrscht, welches ihm selbst zukommt. Um dies zu erproben, brachten wir einen Kohleneylinder auf das Potential von einem und zwei Daniell und bestimmten das Potential in seinem Innern mittelst der Tropfelektrode. Da zeigte sich, dass die nunmehr erhaltenen Ausschläge, vermindert um die frühererwähnte Correctur, genau gleich jenen für die direct am Elektrometer bestimmten elektromotorischen Kräfte von einem respective zwei Daniell waren. Auch bemerkten wir, dass man mit dem Zerstäubungspunkt sehr nahe an das eine oder andere Ende des Cylinders gehen kann, ohne eine besondere Veränderung des Ausschlages wahrzunehmen. Jedenfalls wird man aber bei Messungen mit dem Zerstäubungspunkte möglichst in der halben Länge des Cylinders zu bleiben trachten. Ob die Spitze des Trichters auch im Cylinder oder schon ausserhalb desselben liegt, ist ganz irrelevant.

Die bei den Messungen zur Bestimmung der Correctur verwendeten Cylinder bestanden aus harter Gaskohle, hatten eine Länge von etwa 4 cm und eine innere Öffnung von circa 1 cm im Durchmesser. Es geben aber auch sehr kleine Cylinder von etwa 1 cm Länge noch gute Resultate, wenn nur das Verhältniss der Länge zum inneren Durchmesser mindestens 4:1 ist. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass die Tropfelektrode wie auch die Leitungen vollkommen isolirt sind, da sonst eine vollständige Ladung durch die Elektrode nicht erzielt wird.

Es ist nun ein weiterer Umstand zu berücksichtigen, nämlich das sogenannte Potential mit der Luft. Bichat und Blondlot haben, als sie das erstemal Potentialdifferenzen zwischen Flüssigkeiten bestimmten, eine ähnliche Anordnung getroffen wie wir, worauf weiter einzugehen zu weitläufig wäre. Nur so viel sei gesagt, dass sie die eine der zu untersuchenden Flüssigkeiten in einem aus der anderen hergestellten Cylinder aus einer Spitze austropfen liessen. Sie hielten aber später diese Methode für unrichtig, weil sie nach einer anderen im ersten Abschnitte behan-

delten Methode andere Werthe erhielten und suchten nach dieser ihre Messungen richtig zu stellen. Als Grund für die Verschiedenheit der nach den besagten zwei Methoden erhaltenen Resultate führen sie eine Potentialdifferenz der Flüssigkeiten mit der Luft ein. Es wurde aber bereits oben gezeigt, dass Bichat und Blondlot bei ihren zweiten Messungen von falschen Voraussetzungen ausgingen, und es ist sonach auch kein Grund vorhanden, eine Potentialdifferenz zwischen einer Flüssigkeit und Luft anzunehmen.

Wohl aber könnte eine solche in unserem Falle zwischen Luft und dem Quecksilber bestehen, oder mit anderen Worten, es könnte die Oxydation des aus der Spitze in die Luft austretenden Quecksilbers mit einer merklichen Elektrizitätsentwicklung verbunden sein. Ob dies wirklich der Fall ist, brauchte eigentlich nicht untersucht zu werden; denn wäre dem so, so würde dies nur die Correctur modificiren, auf die Messungen aber im Übrigen ohne Einfluss sein.

Es war übrigens leicht nachzuweisen, dass eine solche Elektrizitätsentwicklung nicht vorhanden war, denn liessen wir, während die Elektrode tropfte, abwechselnd Luft, Wasserstoff oder Kohlensäure durch den Cylinder streichen, so änderte sich der Ausschlag des Elektrometers absolut nicht. Nur wenn die Tropfelektrode von einem mit Salpetersäure getränkten Cylinder umgeben war, zeigte sich eine Einwirkung der Dämpfe auf das Quecksilber, in Folge deren die Einstellung um 20—30 Theilstriche schwankte.

#### A. Messungen von Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten.

Bei diesen Messungen wurde folgender Vorgang eingehalten. Zuerst liessen wir die bei allen Messungen mit einem Thomson'schen Quadrantenelektrometer verbundene Tropfelektrode in einem Kohlenzylinder tropfen, der zur Erde abgeleitet war und bestimmten so die Correctur. Dann wurde aus Filtrirpapier ein Cylinder hergestellt, dieser in eine kurze aber entsprechend weite, durch Siegellack isolirte Glasröhre gesteckt und mit derselben Flüssigkeit, deren Potential mit dem Metall bestimmt werden soll, getränkt. Dieser Cylinder *C* (Fig. 6) wurde dann in

einer Klemme so befestigt, dass der Zerstäubungspunkt des ausfliessenden Quecksilbers ungefähr in die Mitte der Cylinderachse fiel, und durch eine feuchte Schnur  $s$  mit der betreffenden Flüssigkeit  $F$ , in welche das zur Erde abgeleitete Metall  $M$  tauchte, verbunden. Dann liessen wir das Quecksilber tropfen, beobachteten den Ausschlag am Elektrometer, zogen von diesem die Correctur ab und drückten den nun erhaltenen Werth in Daniell aus.

Ehe wir weiter gehen, wollen wir noch untersuchen, welche Bedeutung dem so erhaltenen Ausschlage nach der Contacttheorie zukommt.

Der schliesslich gefundene Werth  $A$  ist nach dieser:

$$A = \text{Erde} | \text{Metall} + \text{Metall} | \text{Flüssigkeit} + \text{Luft} | \text{Quecksilber} + \text{Quecksilber} | \text{Erde} + \text{Reibung} + \text{Staubelektricität} - \text{Correctur.}$$

Die Correctur = Reibung + Staubelektricität + Erde | Kohle +

Luft | Quecksilber + Quecksilber | Erde oder = Reibung +  
Staubelektricität + Quecksilber | Kohle + Luft | Quecksilber

daher

$$A = \text{Quecksilber} | \text{Metall} + \text{Metall} | \text{Flüssigkeit} - \text{Quecksilber} | \text{Kohle}$$

oder

$$A = \text{Kohle} | \text{Metall} + \text{Metall} | \text{Flüssigkeit.}$$

Wir würden also nach der Contacttheorie ausser der Potentialdifferenz Metall | Flüssigkeit auch noch jene Kohle | Metall messen. Da wir aber nicht Anhänger dieser Theorie sind, setzen wir die Differenz Kohle | Metall gleich Null, sowie dies auch stillschweigend von Ostwald bezüglich des Werthes Metall | Quecksilber geschah.

Nun möge eine Reihe von Beobachtungen folgen. Dieselben haben nicht den grössten Grad der Genauigkeit; wir messen ihnen nur eine solche von 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> zu. Die dabei verwendeten Substanzen waren von der Reinheit, welche den käuflichen Materialien zukommt. Bei den Messungen der Metalle in den Säuren sind unter Rubrik  $\Delta$  auch die Differenzen zwischen unseren und den von Ostwald gefundenen Resultaten angeführt, und machen wir darauf aufmerksam, dass diese in ein und derselben Säure ziemlich constant sind, was darauf zurückzuführen ist, dass

Ostwald überall noch die Differenz zwischen der Flüssigkeit und dem rasch tropfenden, also nahezu unoxydirten Quecksilber in seinen Resultaten enthalten hat.

1. Metalle in  $H_2O$ .

Metalle	V
Na	-2.64
Mg	-1.62
Zn	-1.11
Al	erster Ausschlag -1.04 geht auf 0.836 zurück
Pb	-0.75
Sn	-0.71
Fe	-0.63
Cu	-0.30
Ag	-0.12
Au	-0.02
C	-0.02
Pt	-0.00

2. Metalle in  $H_2SO_4$  (normal).

Metalle	V	V' (Ostwald)	$\Delta$
Na	-2.68	—	—
Mg	-2.13	—	—
Zn	-1.34	-0.67	-0.67
Cd	-1.03	-0.27	-0.76
Al	-0.93	—	—
Pb	-0.84	-0.09	-0.75
Fe	-0.80	unsicher	—
Cu	-0.39	+0.41	-0.80
Ag	-0.12	+0.67	-0.79
Hg ruhend	-0.01	+0.81	-0.82
Pt	-0.01	—	—
Graphit	-0.01	—	—

Zu bemerken ist hier noch, dass unsere Werthe in Daniells  $Z(n|ZnSO_4|CuSO_4|Cu)$ , die Werthe Ostwald's dagegen in Volt's ausgedrückt sind.

## 3. Metalle in HCl (normal).

Metalle	V	V' (Ostwald)	Δ
Mg.....	-2.00	—	—
Al.....	-1.22	—	—
Zn.....	-1.39	-0.58	-0.81
Cd.....	-1.11	-0.28	-0.83
Fe.....	-0.85	—	—
Pb.....	-0.85	-0.01	-0.84
Sn.....	-0.85	—	—
Cu.....	-0.52	+0.31	-0.83
Ag.....	-0.28	+0.53	-0.81
Graphit...	-0.02	—	—

4. Metalle in HNO<sub>3</sub> (normal).

Metalle	V	V' (Ostwald)	Δ
Mg.....	-1.81	—	—
Zn.....	-1.33	-0.52	-0.81
Cd.....	-0.94	-0.10	-0.84
Pb.....	-0.77	+0.06	-0.83
Fe.....	-0.75	unsicher	—
Al.....	-0.60?	—	—
Cu.....	-0.35	+0.45	-0.80
Graphit...	-0.02	—	—
Pt.....	-0.00	—	—

## 5. Metalle in Salzlösungen

## a) in Sulfaten.

	Cu	Fe	Zn
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	-0.40	-0.85	-1.28
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	-0.39	-0.87	-1.27
Mg SO <sub>4</sub> .....	-0.41	-0.84	-1.27
Mn SO <sub>4</sub> .....	-0.39	-0.92	-1.28
Zn SO <sub>4</sub> .....	-0.40	-0.84	-1.27
Ni SO <sub>4</sub> .....	-0.40	-0.88	-1.28
Fe SO <sub>4</sub> .....	-0.40	-0.94	-1.28
Cu SO <sub>4</sub> .....	-0.36	—	—
Mittelwerthe ..	-0.406	-0.877	-1.275

## b) in Chloriden.

	Cu	Fe	Zn
Na Cl . . . . .	-0.56	-0.86	-1.33
K Cl . . . . .	-0.52	-0.83	-1.33
Mg Cl <sub>2</sub> . . . . .	-0.54	-0.80	-1.34
Mn Cl <sub>2</sub> . . . . .	-0.52	-0.82	-1.33
Zn Cl <sub>2</sub> . . . . .	-0.54	-0.82	-1.25
Ni Cl <sub>2</sub> . . . . .	-0.58	-0.96	-1.30
Fe Cl <sub>3</sub> . . . . .	-0.57	-1.01	-1.45
Cu Cl <sub>2</sub> . . . . .	-0.47	—	—
Ca Cl <sub>2</sub> . . . . .	-0.58	-0.89	-1.35
Sr Cl <sub>2</sub> . . . . .	-0.64	-0.87	-1.35
Sn Cl <sub>4</sub> . . . . .	-0.54	-0.80	—
Ba Cl <sub>2</sub> . . . . .	-0.65	-0.87	-1.37
Mittelwerthe ..	-0.56	-0.866	-1.340

## c) in Nitraten

Na NO <sub>3</sub> . . . . .	-0.38	-0.77	-1.20
K NO <sub>3</sub> . . . . .	-0.38	-0.75	-1.21
Mg N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	-0.35	-0.78	-1.20
Ni N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	-0.41	-0.77	-1.21
Co N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	-0.37	-0.75	-1.22
Cd N <sub>2</sub> N <sub>6</sub> . . . . .	-0.39	-0.75 bis -0.81	—
Pb N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	-0.36	-0.74	—
Cu N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	-0.38	—	—
H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	-0.37	-0.80	-1.28
Mittelwerthe ..	-0.377	-0.764	-1.220

Die vorstehenden Tabellen bringen in mehrfacher Hinsicht interessante Aufklärungen. So geht zunächst aus ihnen hervor, dass sich Metalle gegen die untersuchten Flüssigkeiten durchwegs negativ laden. Eine Ausnahme scheint nur Kohle und Platin in concentrirter Salpetersäure zu machen, in welcher sich diese bis 0.46 Dan. positiv laden. Diese Erscheinung schreiben wir aber der in der concentrirten Salpetersäure stets vor sich gehenden Bildung von Untersalpetersäure zu.

Eine weitere wichtige Thatsache ist die, dass die Metalle in den Säuren annähernd dieselben Werthe geben, wie in den Salzen mit derselben Säure. Um dies noch auffallender darzustellen, folgt hier eine tabellarische Zusammenstellung der in den Salzlösungen erhaltenen Mittelwerthe mit den aus den Tabellen 2, 3 und 4 entnommenen Messungen der Metalle in den betreffenden Säuren.

	Sulfate	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> normal	Chloride	HCl normal	Nitrate	HNO <sub>3</sub> normal
Cu	-0.406	-0.39	-0.56	-0.52	-0.377	-0.35
Fe	-0.877	-0.80	-0.866	-0.85	-0.764	-0.75
Zn	-1.275	-1.34	-1.340	-1.39	-1.220	-1.33

Dabei muss bemerkt werden, dass auf den Concentrationsgrad der Salzlösungen nicht weiter geachtet wurde, da es sich hier zunächst nur um die Methode handelte. Doch wird beabsichtigt, in dieser Hinsicht noch genauere Messungen auszuführen.

Es muss ferner noch besonders auf die Constanz der Werthe aufmerksam gemacht werden, welche die einzelnen Metalle nach den Tabellen *a*, *b*, *c* in den verschiedenen Sulfaten, Chloriden und Nitraten zeigen; es scheint, dass man es mit einer beständigen Dissociation im Sinne Clausius' zu thun hat, derzufolge ein eingetauchtes Metall z. B. bei den Sulfaten von freien SO<sub>4</sub>-Gruppen angegriffen wird.

Bemerkenswerth ist auch der Umstand, dass der für Zn|ZnSO<sub>4</sub> oder Zn|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefundene Werth sich in den geschlossenen galvanischen Elementen genau wieder findet, woraus folgt, dass dort dieselben chemischen Reactionen, nur durch den Strom geregelt, vor sich gehen, wie wenn einfach ein Stück Zink in die Flüssigkeit taucht. Auch dieser Umstand spricht sehr zu Gunsten der Clausius'schen Vorstellung von der Elektrolyse.

### B. Potentialgefälle in Elementen.

Der erste Versuch, die elektromotorische Kraft eines Elementes in die einzelnen Potentialdifferenzen zu zerlegen, wurde von einem <sup>1</sup> von uns im Jahre 1880 unternommen; es handelte sich damals darum, zu zeigen, dass z. B. ein Daniell'sches Element als die Summe zweier hintereinander geschalteter Elemente aufgefasst werden könne, eines Elementes  $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4$  und eines zweiten  $\text{H}_2|\text{CuSO}_4$ , also eines Smee'schen Elementes und eines daran geschalteten, in welchem der negative Pol durch den aus dem Smee freigewordenen Wasserstoff gebildet wird. Es gelang auch, diese beiden Elemente getrennt darzustellen, und ihre Summe ergab ein Daniell; infolge der Ableitung der Flüssigkeiten durch den mit  $\text{H}_2$  bedeckten Platindraht zum Elektrometer wurde jedoch die Grösse der einzelnen Potentialsprünge im Element in ganz ähnlicher Weise falsch bestimmt, wie dies bei Anwendung Ostwald'scher Tropfelektroden der Fall ist. Durch die folgenden Messungen sollen die solcherweise entstandenen Fehler richtig gestellt werden.

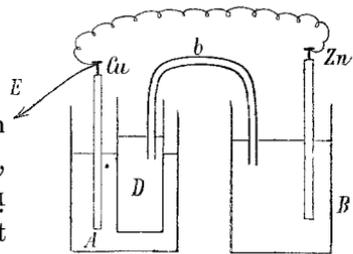
Es war dabei nicht unsere Absicht, eine lange Reihe von Elementen zu bestimmen, sondern nur über den Verlauf des Gefälles in einigen der wichtigeren Aufschluss zu geben und zwar wählten wir dazu das Daniell-, Grove- und Smee-Element.

Anhangsweise soll noch das Potentialgefälle in einem  $\text{Mg}|\text{J}|\text{Pt}$ -Element betrachtet werden.

#### 1. Daniell-Element.

Um das Potentialgefälle im Daniell-Element zu bestimmen, füllten wir das eine (*A*) der zwei Gefässe *A* und *B* in Fig. 7 mit  $\text{CuSO}_4$ , das andere (*B*) mit  $\text{ZnSO}_4$ , tauchten in das letztere eine Zn-Elektrode *Zn*, in das erstere aber eine Cu-Elektrode *Cu* und ein mit  $\text{ZnSO}_4$  gefülltes Diaphragma *D*.

Fig. 7.



<sup>1</sup> Exner, Sitzber. d. Wr. Akad. Bd. LXXXII (1880).

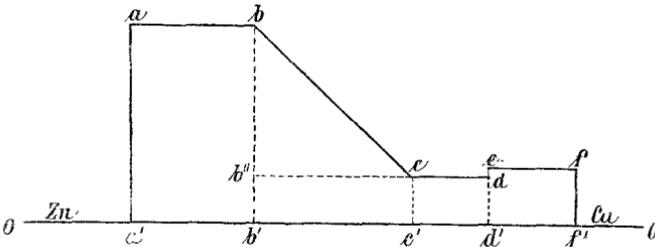
Hierauf verbanden wir das  $ZnSO_4$  im Diaphragma mit jenem im Gefäße *B* durch eine ebenfalls mit  $ZnSO_4$  gefüllte capillare Glasröhre *b*, so zwar, dass wenn das Element geschlossen war, das ganze Gefälle in den Bügel *b* fiel. War nun das Element geschlossen, und wurden die Metalle zur Erde abgeleitet, so musste die Differenz zwischen dem Potential, welches dem  $ZnSO_4$  im Diaphragma und jenem, das dem  $ZnSO_4$  im Gefäße *B* zukam, gleich einem Daniell sein.

Die Messung ergab nun:

Potential des $ZnSO_4$ im Gefäße <i>B</i> .....	+1·314
„ „ $ZnSO_4$ im Diaphragma .....	+0·313
„ „ $CuSO_4$ im Gefäße <i>A</i> .....	+0·375

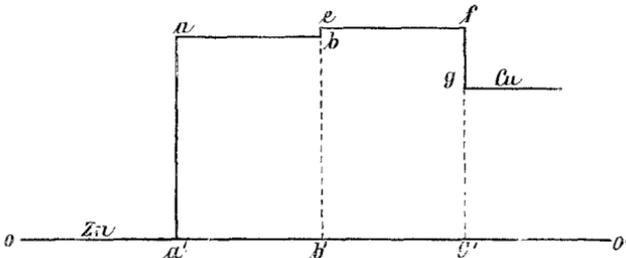
In Fig. 8 und 9 sind die Diagramme des Gefälles im Daniell-Elemente verzeichnet und zwar stellt Fig. 8 dasselbe

Fig. 8.



so dar, wie es sich bei der oben beschriebenen Versuchsanordnung zeigt. Die Abstände der Linien *ab*, *cd* und *ef* von der Linie *OO* stellen das dem  $ZnSO_4$  in *B*, dem  $ZnSO_4$  in *D* und dem  $CuSO_4$  in *A* zukommende Potential dar, *bc* bedeutet das Gefälle im Bügel und der Abstand zwischen *ab* und *cd*, in der Figur mit *bb''* bezeichnet, ist gleich  $ZnSO_4$  in *B* —  $ZnSO_4$  in *D*

Fig. 9.



= 1·001 Daniells als elektromotorische Kraft eines Daniell. Fig. 9 stellt das Diagramm dar, wie es dem offenen Element entspricht, wenn das Zn zur Erde abgeleitet ist.

Es ist dann der Abstand

$$aa' = +1\cdot314 = \text{Zn}|\text{ZnSO}_4$$

$$eb = \text{ZnSO}_4 \text{ im Diaphragma } D - \text{CuSO}_4 \text{ in } A = +0\cdot062 \\ = \text{ZnSO}_4|\text{CuSO}_4$$

$$fg = \text{CuSO}_4|\text{Cu} = - \text{Potential des CuSO}_4 \text{ in } A = -0\cdot375$$

$aa' + eb + fg$  muss gleich 1 Daniell sein.

Bei der Summirung ergibt sich dafür wie oben 1·001. Es stimmt also auch die Summe bis auf 0·001 Daniell.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Es soll hier wenigstens auf das Princip der Eingangs erwähnten Arbeiten (l. c.) von Moser und Miesler etwas genauer eingegangen werden. Beide haben sich zur Zerlegung der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes in die einzelnen Potentialdifferenzen der Ostwald'schen Tropfelektroden bedient, ohne sich von deren Anwendbarkeit anders zu überzeugen als dadurch, dass jeweilig die Summe der gemessenen Potentialdifferenzen mit der beobachteten Gesamtkraft der Elemente übereinstimmte, wie dies auch bei obiger Messung des Daniell der Fall ist. Nun ist aber leicht einzusehen, dass diese Übereinstimmung absolut nichts für die Annahme beweist, dass die Tropfelektrode wirklich das Potential der Flüssigkeit, in welcher sie sich befindet, hat. Moser und auch Miesler haben in der Weise gemessen, dass z. B. beim Daniell die Tropfelektrode in der Kupfervitriollösung belassen und einerseits die Potentialdifferenz derselben mit dem Zink, andererseits mit dem Kupfer bestimmt wurde. Bezeichnen wir  $\text{ZnSO}_4$  mit  $f_1$ ,  $\text{CuSO}_4$  mit  $f_2$ , so wurde also zuerst gemessen  $\text{Zn}|f_1 + f_1|f_2$  und dann  $f_2|\text{Cu}$ , vorausgesetzt, dass die Elektrode  $E$  wirklich das Potential von  $f_2$  annahm. Die Summe  $\text{Zn}|f_1 + f_1|f_2 + f_2|\text{Cu}$  gibt ein Daniell. Wenn aber die Tropfelektrode nicht das Potential von  $f_2$  annahm, sondern ein um den beliebigen Werth  $E$  höheres, so musste die Messung doch dieselbe Summe ergeben, denn man erhielt dann:  $\text{Zn}|f_1 + f_1|f_2 + f_2|E$  einerseits, und  $E|f_2 + f_2|\text{Cu}$  andererseits, in Summa somit wieder den Werth des Daniell. Man könnte also anstatt der Tropfelektrode eine ganz beliebige Ableitung, z. B. einen Zinkdraht benützen und die Summe der beobachteten Potentialdifferenzen würde doch den Gesamtwert eines Daniell ergeben. Dieses, übrigens ganz selbstverständliche Verhalten lässt sich auch experimentell leicht erproben.

Es ist demnach die scheinbare Exactheit der Messungen von Moser und Miesler durchaus keine Gewähr dafür, dass die einzelnen Potentialdifferenzen richtig sind; wie eine Vergleichung mit den von uns erhaltenen Werthen ergibt, sind dieselben vielmehr um Bedeutendes falsch.

## 2. Grove-Element.

Zum Zwecke der Untersuchung dieses Elementes wurde dieselbe Art der Zusammenstellung gewählt, wie vorhin beim Daniell, nur wurde das  $\text{ZnSO}_4$  im Gefässe *B* und im Diaphragma *D* durch  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , das  $\text{CuSO}_4$  in *A* durch concentrirte Salpetersäure und das Kupfer durch Platin ersetzt. — Schwierigkeiten machte hier die Bestimmung des Potentials der Salpetersäure wegen der Untersalpetersäure-Dämpfe, welche aus derselben entwichen und keine ruhige Einstellung des Elektrometers zu Stande kommen liessen. Doch liess sich immerhin ein Werth angeben, auf welchen sich der Ausschlag am meisten einstellte, und welchen er auch einnahm, als Luft durch den Cylinder geblasen und so die Dämpfe entfernt wurden. Damit nicht

Aus der Anwendung Ostwald'scher Tropfelektroden erklären sich auch die merkwürdigen Resultate, welche Miesler bei Untersuchung von Accumulatoren erhielt. Stellte er der mit  $\text{PbO}_2$  bedeckten Bleiplatte in der Schwefelsäure eine Tropfelektrode gegenüber, so hatte nach seiner Messung die Flüssigkeit ein höheres Potential als die Bleiplatte; liess er aber den Accumulator in Kurzschluss, so kehrte sich diese Potentialdifferenz um, so dass die Platte das höhere Potential zeigte. Ein solches Verhalten würde ganz einzig dastehen, erklärt sich aber ganz natürlich aus dem chemischen Angriff, den die Tropfelektrode in der Schwefelsäure erleidet: so lange das Blei mit  $\text{PbO}_2$  bedeckt ist, wird das Quecksilber stärker angegriffen als die Platte und der resultirende Strom geht von der Flüssigkeit zum Blei; ist aber letzteres frei von  $\text{PbO}_2$ , so wird es stärker angegriffen als das Quecksilber und die Stromrichtung kehrt sich um.

Moser hat aus der Übereinstimmung der Summe der gemessenen Potentialdifferenzen eines Elementes mit der Gesamtkraft derselben auch den Schluss gezogen: „Diese exacte Übereinstimmung der berechneten Summe mit der Beobachtung lässt für die Contactkraft der Metalle untereinander keinen Spielraum mehr übrig.“ Auch dieser Schluss ist falsch; diese Übereinstimmung beweist gar nichts gegen oder für die Contacttheorie, denn es wurden im Sinne der letzteren, z. B. beim Daniell die folgenden Grössen gemessen:

$$\begin{array}{l} \text{Erde} | \text{Zn} + \text{Zn} | f_1 + f_1 | f_2 \text{ einerseits} \\ f_2 | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{Erde} \text{ anderseits} \end{array}$$

in Summe somit  $\text{Zn} | f_1 + f_1 | f_2 + f_2 | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{Zn}$ ; das ist aber auch nach der Contacttheorie derselbe Werth, den man bei directer Schliessung erhält. Moser hat hiebei den im Sinne der Contacttheorie auftretenden Effekt der Erdleitung übersehen, sowie dies auch von den Messungen Ostwald's gilt, soferne man sie im Sinne der Contacttheorie interpretiren wollte.

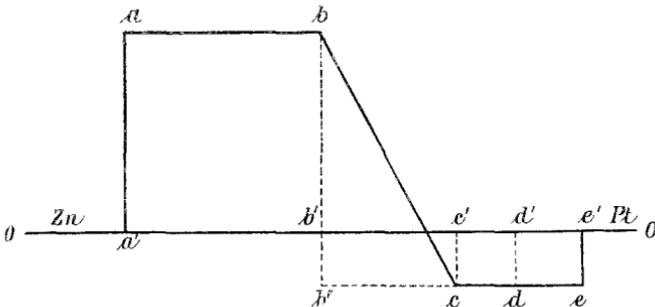
etwa die concentrirte Salpetersäure auf den Cylinder chemisch einwirke und dadurch das Resultat beeinflusse, wurde derselbe, sowie auch die Schnur durch Glaswolle ersetzt. Es zeigte sich aber, dass ein aus Filtrirpapier gefertigter Cylinder denselben Werth gab, wie ein aus Glaswolle bestehender. Es scheint also, dass durch einen chemischen Angriff, welchen die Flüssigkeit auf den Papiereylinder ausübt, die Messung nicht sonderlich beeinflusst wird.

Resultat der Messungen:

- a) Potential der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *B* =  $+1\cdot346$  Dan. =  $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4$   
 b) " "  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *D* =  $-0\cdot375$  Dan. =  
 $\text{Pt}|\text{HNO}_3 + \text{HNO}_3|\text{H}_2\text{SO}_4$   
 c) " "  $\text{HNO}_3$  in *A* =  $-0\cdot384$  =  $\text{Pt}|\text{HNO}_3$ .

Da das Element geschlossen war, fiel wieder das ganze Gefälle in den Bügel, so dass die Potentialdifferenz zwischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *B* und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *D* der Stärke des ganzen Elementes gleich war. In der That erhält man durch Subtraction der bei (a) und (b) verzeichneten Werthe  $1\cdot346 - (-0\cdot375) = 1\cdot721$  als elektromotorische Kraft des Elementes, welche sich auch bei directer Messung desselben ergab.

Fig. 10.



Durch Subtraction der Werthe von (b) und (c) erhält man die Potentialdifferenz  $\text{HNO}_3|\text{H}_2\text{SO}_4 = +0\cdot009$ , einen Werth, welcher seiner Geringfügigkeit halber auch als Beobachtungsfehler angesehen werden kann, so dass in den beistehenden Diagrammen diese Differenz gleich Null gesetzt wurde.

Die Fig. 10 zeigt das Diagramm des geschlossenen Elementes, wie es unserer Beobachtung entspricht.

- Darin bedeuten
- $aa'$  die Höhe des Potentials der Schwefelsäure in  $B = +1.346 D$ ,
- $bc$  das Gefälle im Bügel,
- $cc'$  die Höhe des Potentials der Schwefelsäure in  $D = -0.375 D$ ,
- $dd'$  " " " " der Salpetersäure in  $A = -0.384 D$ ,
- $bb''$  repräsentirt die gesammte elektromotorische Kraft des Elementes  $= 1.721 D$ .

Fig. 11.

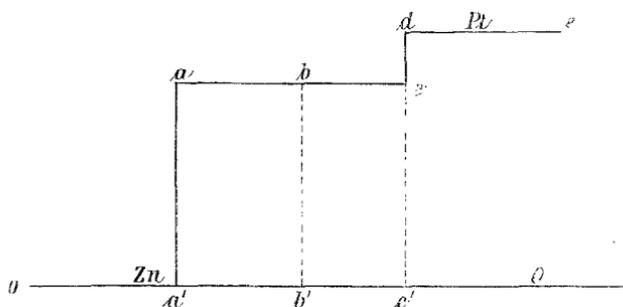


Fig. 11 stellt das Diagramm dar, wie es dem offenen Elemente entspricht.

Es bedeuten da:

- $a'a$  die Höhe des Potentials in der Schwefelsäure  $= +1.346 D$
- $bb'$  " " " " in der Salpetersäure  $= +0.384 D$ ,
- $c'd$  " " " " im Pt, also die Stärke des Elementes  $= 1.721 D$ .

### 3. Smees-Element.

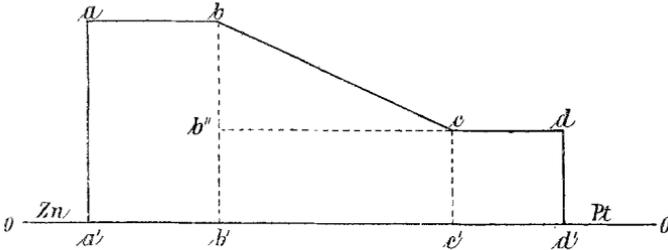
Dieses wurde aus zwei Bechern hergestellt, von denen der eine mit dem anderen durch einen Flüssigkeitsbügel von grossem Widerstande verbunden war. In dem einen Becher befand sich die Zink-, in dem andern die Pt-Elektrode. Das Element wurde, wie die beiden vorigen, im kurz geschlossenen Zustande untersucht und es fiel wieder das ganze Stromgefälle in den Bügel, so dass die Potentialdifferenz zwischen dem Inhalte der beiden

Becher die Stärke des geschlossenen Elementes repräsentirte. Wieder wurden die Metalle abgeleitet, und es wurde beobachtet:

$$\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4 = +1.38 \text{ Dan.} = aa' \text{ in Fig. 12}$$

$$\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4 = +0.64 \text{ „} = cc' \text{ in „ 12.}$$

Fig. 12.



Die Stärke des geschlossenen Elementes, in Fig. 12 durch  $bb'$  dargestellt, ist also gleich 0.74 Daniell.

Fig. 13.

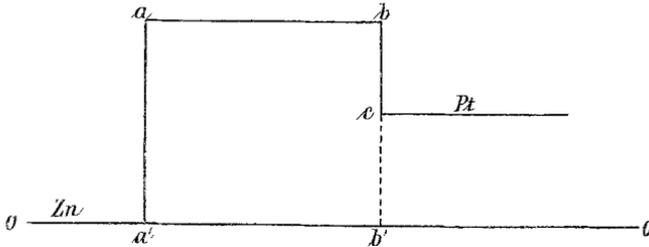


Fig. 13 stellt das Diagramm des offenen Elementes dar, wie es sein würde, wenn es dann dieselbe Stärke hätte wie im geschlossenen Zustand.

Zn ist abgeleitet:

$$aa' = \text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4 \dots\dots = +1.38$$

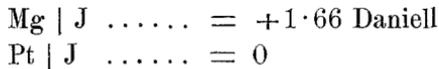
$$bc = \text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4 \dots\dots = -0.64$$

$$b'c = 0.74 = \text{Stärke des Elementes.}$$

#### 4. Jodelement $\text{Mg} | \text{J} | \text{Pt}$ .

Dieses Element, gebildet aus Magnesium, Jod und Platin, wurde offen untersucht. Es wurden zu diesem Zwecke zwei Glasröhren ineinander gesteckt, dieselben unten verschlossen der Zwischenraum zwischen den Röhren mit Jod ausgefüllt und

dieses fest eingepresst. In dieses Jod wurden dann ein Magnesiumband und ein Platindraht gesteckt und abwechselnd das eine oder das andere abgeleitet, während der mit Jod gefüllte Doppelcylinder unter die Tropfelektrode gebracht wurde. Es ergaben sich folgende elektromotorische Kräfte:



Das Element gab direct am Elektrometer gemessen 1.647 D., was mit der Summe  $\text{Mg} | \text{J} + \text{J} | \text{Pt}$  ziemlich gut stimmt.

Es ist dieses Element deshalb von Interesse, weil es nur aus Grundstoffen besteht und, da nur eine chemische Reaction stattfindet, auch lediglich einen Sprung des Potentialgefälles zeigt, während bei den gewöhnlichen Elementen in Folge der stattfindenden Elektrolyse immer deren wenigstens zwei auftreten.

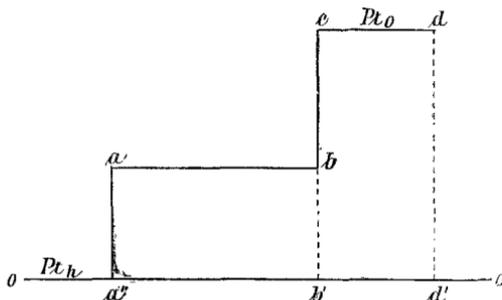
### C. Potentialgefälle in Voltametern.

Diese wurden einfach aus einem mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllten Gefäss, in welches die Elektroden eingesenkt wurden, hergestellt. In den Stromkreis wurden ausserdem so viele Widerstände eingeschaltet, dass vom Gefälle der Batterie, welche ihren Strom durch das Voltameter schickte, nichts in dasselbe hineinfiel.

#### 1. Knallgasvoltameter $\text{Pt} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Pt}$ .

Die Platinelektroden bestanden aus grossen Platten. Zur Elektrolyse wurden zwei Daniells verwendet. Bezeichnen wir

Fig. 14.



mit  $Pt_0$  dasjenige Platin, an welchem sich Sauerstoff, mit  $Pt_h$  jenes, an dem sich Wasserstoff ausscheidet, so erhielten wir:

$$\begin{aligned} Pt_0 | H_2 SO_4 \dots\dots &= -0.92 \text{ Daniell} \\ Pt_h | H_2 SO_4 \dots\dots &= +0.72 \quad \text{,,} \end{aligned}$$

Die Gesamtpolarisation betrug also 1.64 Daniell.

Fig. 14 zeigt das Diagramm dieses Voltameters, wie es sich gestaltet, wenn die Kathode abgeleitet ist. Es bedeutet darin:

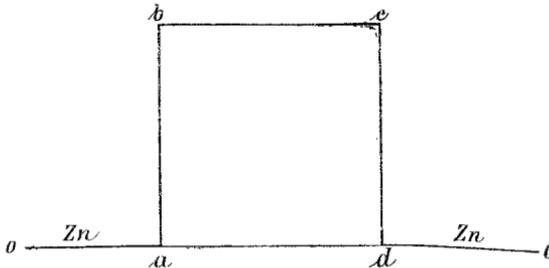
$$\begin{aligned} aa' \text{ die Differenz } Pt_h | H_2 SO_4 &= +0.72 \text{ D.} \\ bc \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad H_2 SO_4 | Pt_0 &= +0.92 \text{ D.} \\ dd' \text{ die Gesamtpolarisation also } Pt_h | Pt_0 &= 1.64 \text{ D.} \end{aligned}$$

## 2. Zinkvoltmeter $Zn | ZnSO_4 | Zn$ .

Auch bei diesen waren die Elektroden grosse Platten. Zur Elektrolyse wurde ein Daniell verwendet. Wurde das eine oder das andere der beiden Zinke abgeleitet, so zeigte das Zinkvitriol mit dem abgeleiteten Zink immer dieselbe Potentialdifferenz, nämlich 1.30 Dan. Dem entsprechend ist das Potentialgefälle im beistehenden Diagramm Fig. 15 versinnlicht.

$$\begin{aligned} ab &= Zn | ZnSO_4 = 1.30 \text{ D.} \\ cd &= -ab. \end{aligned}$$

Fig. 15.



## 3. Wasservoltmeter mit Zinkelektroden $Zn | H_2 O | Zn$ .

Hier zeigten sich ganz dieselben Verhältnisse wie im Voltmeter mit  $ZnSO_4$ . Wenn man das eine oder das andere Zink ableitete und das Potential des Wassers bestimmte, war dies immer gleich, und zwar gleich 1.183 Dan. Es gilt daher hinsichtlich der Art des Verlaufes des Potentialgefälles hier das in Fig. 15 verzeichnete Diagramm, nur ist  $ab = -cd = 1.183 \text{ D.}$

4. Kupfervoltmeter  $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ .

Von diesem gilt genau dasselbe, was von den beiden vorher untersuchten Voltametern gilt. Wenn das eine oder das andere Kupfer abgeleitet wird, hat das  $\text{CuSO}_4$  immer dasselbe Potential, nämlich  $0.358$  Dan. Also auch hier gilt das Diagramm Fig. 15, nur ist  $ab = -cd = 0.358$  D. zu setzen.

Aus dem Verhalten der vorstehenden unpolarisirbaren Voltmeter ersieht man, dass diese, wenn sie in einen Stromkreis eingefügt werden, sich durchaus nicht wie metallische Leiter verhalten, obwohl im Ganzen keine neue elektromotorische Kraft hinzukommt; der Strom geht durch eine Combination  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$  nicht ohne Potentialänderung hindurch, wie häufig angenommen wird,<sup>1</sup> sondern es erfolgen an den Grenzflächen von Zn und  $\text{ZnSO}_4$  zwei gleiche und entgegengesetzte Potentialsprünge von bedeutender Grösse; dieselben entsprechen dem Zerfall von  $\text{ZnSO}_4$  in Zn und  $\text{SO}_4$  an der einen, respective der Rückbildung von  $\text{ZnSO}_4$  an der andern Elektrode.

## D. Volta's Contactversuch, mit der Tropfelektrode angestellt.

Zu diesem Zwecke verfertigten wir aus verschiedenen Metallen Cylinder und brachten dieselben, nachdem sie mit Schmirgelpapier gut geputzt worden waren, unter die Tropfelektrode und leiteten sie zur Erde ab. Den nun am Elektrometer beobachteten Ausschlägen würde nach der Contacttheorie folgende Summe von Potentialdifferenzen entsprechen:

Erde | Metall + Quecksilber | Erde = Quecksilber | Metall.  
 Nach der chemischen Theorie würden dagegen die Ablesungen direct die Potentiale der Metalloberflächen gegen die Erde angeben. In folgender Tabelle sind die beobachteten scheinbaren Differenzen zwischen Quecksilber und den Metallen angeführt; ausserdem haben wir einer directen Vergleichung wegen die schon früher mitgetheilten Resultate unserer Messungen der Potentialdifferenzen, welche Wasser mit diesen Metallen aufweist, daneben gesetzt.

<sup>1</sup> Ostwald's Lehrb. d. Chemie II.

Cylinder	V in Daniell's	Metall   Wasser
Na .....	+2·47	+2·64
Mg .....	+1·38	+1·62
Zn .....	+1·08	+1·11
Al .....	+0·98	zuerst über 1 Daniell, geht aber auf 0·836 zurück
Pb .....	+0·72	+0·75
Sn .....	+0·67	+0·71
Fe .....	+0·56	+0·63
Cu .....	+0·33	+0·30
Ag .....	+0·18	+0·12
Pt .....	+0·05	0·00
Au .....	-0·05	-0·02
C. ....	0·00	+0·02

Man sieht aus diesen Tabellen, dass das Potential eines zur Erde abgeleiteten Metalles sehr nahe gleich jenem ist, welches Wasser annimmt, das durch das gleiche Metall abgeleitet wird. Man muss daraus schliessen, dass alle Metalle im blank geputzten Zustande mit einer aus der Luft absorbirten Feuchtigkeitsschichte bedeckt sind und dass es das Potential dieser — durch das Metall abgeleiteten Schichte — ist, was in vorstehenden Versuchen gemessen wurde.

Es erklärt sich aus diesem Verhalten auch sofort der Volta'sche Fundamentalversuch, ohne Zuhilfenahme einer Contactkraft zwischen Metallen, worauf schon J. Brown <sup>1</sup> aufmerksam gemacht hat, dem es auch gelang, die Existenz der Feuchtigkeitsschichten an frisch geputzten Metallplatten direct — durch galvanometrischen Schluss — nachzuweisen.

<sup>1</sup> Proc. R. Soc. Bd. XLI. (1886).