

# Elektrochemische Untersuchungen

(I. Mittheilung)

von

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

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1891.)

Die elektrischen Potentialdifferenzen, welche bei Berührung von Metallen mit Flüssigkeiten oder von Flüssigkeiten unter sich auftreten, stehen unzweifelhaft in einem gewissen Zusammenhange mit dem thermochemischen Werthe der dabei auftretenden Reactionen; allein dieser Zusammenhang ist bisher nur für gewisse beschränkte Erscheinungsgebiete, z. B. für die galvanischen Elemente in ihrer Gesamtwirkung, oder für die galvanische Polarisation erforscht, und auch da keineswegs in erschöpfender Weise. Es haben sich vielfach Differenzen zwischen den aus den thermochemischen Daten berechneten und den beobachteten Werthen ergeben, ohne dass es bisher gelungen wäre, die Ursache dieser Differenzen genügend aufzuklären.

Man ist daher in neuerer Zeit vielfach von der ursprünglichen, zuerst von W. Thomson aufgestellten Ansicht abgekommen, der zufolge die bei einer chemischen Reaction auftretende elektrische Energie der auf thermischem Wege ermittelten in vollem Betrage äquivalent sei; da Wärme sich nicht vollständig in elektrische oder mechanische Energie verwandeln lässt, so nimmt man an, dass letztere immer nur einen gewissen Bruchtheil der ersteren repräsentiren könne, jenen Theil, welchen F. Braun,<sup>1</sup> von dem diese Anschauung zuerst ausführlicher

---

<sup>1</sup> Wied. Ann., Bd. 16 (1882).

begründet wurde, den Nutzeffect, und welchen v. Helmholtz die freie Energie genannt hat.

Ogleich diese Ansicht unzweifelhaft über viele momentane Schwierigkeiten hinweg hilft, indem sie alle auftretenden Differenzen zwischen Berechnung und Beobachtung einfach als Folge dieses Nutzeffectes darstellt, so glaube ich doch, dass ihre Nothwendigkeit gegenwärtig weder experimentell noch theoretisch begründet ist.

Was zunächst die experimentelle Begründung anlangt, so setzt dieselbe die Kenntniss zweier auf einen gewissen Vorgang bezüglicher Grössen voraus: der elektrischen Energie und der thermochemischen; erstere ist jederzeit leicht zu ermitteln, letztere dagegen nur, wenn die chemischen Processe, welche sich abspielen, vollständig bekannt sind. Nun ist aber diese Bedingung keineswegs in allen Fällen, ja man kann sagen, nur in den seltensten, erfüllt, selbst bei viel gebrauchten galvanischen Combinationen, wie z. B. dem Bunsen'schen Elemente, lässt sie uns in Stich, und es ist charakteristisch, dass die bedeutendsten Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung immer bei solchen Combinationen eintreten, wo die chemischen Processe am dunkelsten, die darüber zur Berechnung gemachten Annahmen daher mehr oder minder willkürlich sind. Das tritt besonders auffällig bei jenen Combinationen zu Tage, welche als negativen Pol Silber oder Blei enthalten, also Substanzen, bei deren Oxydation sich bekanntlich immer gewisse, und zwar unbestimmte Mengen von Superoxyden bilden, deren bedeutende negative Bildungswärme dann aber nicht in Rechnung gezogen wird.

Noch auffallender wird die Sache bei jenen Combinationen, bei welchen die elektrische Energie die thermische übertrifft; hier kann von einem Nutzeffect wohl nicht die Rede sein, und eine Erklärung dieses Verhaltens — die Richtigkeit der Prämissen vorausgesetzt — dürfte auf unübersteigliche Schwierigkeiten stossen. Viel näher liegt dagegen die Annahme, dass auch in diesen Fällen die der Rechnung zu Grunde gelegten chemischen Processe den thatsächlichen nicht vollständig entsprechen.

Dazu kommt noch ein Umstand, der bisher nicht berücksichtigt wurde: die Temperatur. Alle Reactionswärmen sind Functionen der Temperatur, und in Bezug auf diese müssten die

elektrischen und thermochemischen Messungen eigentlich bei gleichen Umständen ausgeführt werden; dass dieser Einfluss kein ganz geringer ist, beweisen die oft beträchtlichen Temperaturcoefficienten galvanischer Elemente, die eben in diesem Umstände ihre Begründung finden.

Auch muss bemerkt werden, dass in allen jenen Fällen, wo die chemischen Reactionen in unzweifelhafter Weise verlaufen, sich stets zwischen Rechnung und Beobachtung eine genügende Übereinstimmung ergab; so z. B. bei jenen Elementen, welche J. Thomsen<sup>1</sup> sowohl elektrisch, als thermisch untersuchte, so auch bei den von mir gemessenen Combinationen von Metallen mit Brom und Jod,<sup>2</sup> und so endlich bei den Messungen der galvanischen Polarisation.<sup>3</sup>

Aber auch in theoretischer Hinsicht liegt meiner Meinung nach kein Grund vor, die ursprüngliche W. Thomson'sche Ansicht von einer vollständigen Äquivalenz der chemischen und elektrischen Energie zu verlassen. Allerdings lässt sich Wärme nur zum Theil in die letztere Form überführen, allein es handelt sich hier gar nicht um diese Art der Umwandlung, sondern gerade im Gegentheil um die jederzeit vollständig durchführbare Umsetzung elektrischer Energie in Wärme. Ich habe diese Ansicht schon vor längerer Zeit ausgesprochen,<sup>4</sup> und sie ist jedenfalls die nächstliegende Interpretation der That-sachen; denn combinirt man z. B. Zink mit Schwefelsäure, so erhält man zunächst eine der Potentialdifferenz  $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4$  entsprechende Ladung des Systems — dasselbe als isolirt gedacht — und die Grösse dieser Ladung wird durch die Capacitäten der beiden Pole — Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — bedingt. Könnte man letztere unendlich gross machen, so würde man ohne Zweifel die ganze der Reaction entsprechende Energie in Form von Electricität erhalten und das Zink würde sich ohne Wärmeentwicklung auflösen. Diesen Fall kann man ja auch erreichen, indem man das Element durch einen grossen Widerstand schliesst; hier

<sup>1</sup> Thermochemische Untersuchungen, Bd. 3.

<sup>2</sup> Diese Berichte, Bd. 84 (1881).

<sup>3</sup> Ebenda, Bd. 78 (1878).

<sup>4</sup> Ebenda, Bd. 82 (1880).

sieht man, dass die Wärmeentwicklung nur secundärer Natur ist, die Joule'sche Wärme, und verlegt man den Schliessungsbogen in die Flüssigkeit selbst, d. h. löst man einfach ein Stück Zink in Schwefelsäure auf, wobei die primär erzeugten Ladungen nach Überschreitung der Potentialdifferenz  $Zn|H_2SO_4$  sich direct am Entstehungsorte ausgleichen, so erscheint die Joule'sche Wärme eben in der Flüssigkeit selbst als thermischer Effect der Reaction von Zink auf Schwefelsäure. Die so gemessene Wärmemenge ist aber nichts anderes als die in Wärme umgesetzte elektrische Energie der Reaction  $Zn, H_2SO_4$ .

Ich glaube, dass diese Anschauungsweise von der sonst üblichen, welche eine Umwandlung von chemischer Energie zunächst in Wärme und erst secundär in elektrische Energie voraussetzt, mancherlei Vorzüge hat. Unter anderem findet sie eine wesentliche Stütze auch in der so fruchtbaren Dissociationstheorie, welche durch die angenommenen statischen Ladungen der Ionen direct zu dieser Anschauung hinführt.

Ogleich demnach die Annahme der Braun'schen Anschauung mir keineswegs nothwendig, ja nicht einmal vortheilhaft erscheint, so bleiben doch die Eingangs schon erwähnten Mängel bestehen und eine Beseitigung derselben ist wohl nur von einer systematischen Erforschung des ganzen Erscheinungsgebietes zu erwarten. Eine solche soll soweit als möglich in den folgenden Mittheilungen gegeben werden. Dabei handelt es sich nicht so sehr um die elektromotorischen Kräfte galvanischer Combinationen im Ganzen, also z. B. galvanischer Elemente, als vielmehr um die absoluten Grössen der Einzelwerthe an den verschiedenen Berührungstellen. Die Möglichkeit, die Potentiale der Flüssigkeiten zu bestimmen, ist durch W. Thomson's Methode der Tropfelektroden gegeben, und ich habe auch schon eine Reihe einzelner Messungen, betreffend den Gang des Potentialgefälles in galvanischen Elementen, nach derselben ausgeführt.<sup>1</sup> Handelt es sich aber darum, einen genaueren Einblick in die Processe zu gewinnen, die sich an den Berührungstellen von Metallen und Flüssigkeiten oder von Flüssigkeiten unter einander abspielen, so ist es unerlässlich, auf zwei bisher weniger beachtete

---

<sup>1</sup> Diese Berichte, Bd. 97 (1888).

Factoren Rücksicht zu nehmen: die Concentration und die Temperatur.

Im Vorliegenden beginne ich mit der Mittheilung jener Messungen, die sich auf die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten, zunächst Säuren, beziehen, und zwar wird vorläufig nur der Einfluss der Concentration in Betracht gezogen. Auf den Einfluss der Temperatur werde ich später zurückkommen; derselbe ist keineswegs gering, die Werthe  $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$  und  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$  zum Beispiel, ändern sich von  $20-90^\circ$  um circa 5% und ergeben in ihrem Zusammenwirken das, was man den Temperaturcoefficienten des Daniell'schen Elementes nennt.

Sehr auffallend muss sich der Einfluss der Temperatur bei Messungen der galvanischen Polarisation manifestiren; nach der Theorie, welche ich von dieser Erscheinung gegeben habe,<sup>1</sup> hängt die erzeugte elektromotorische Kraft von dem thermischen Werthe ab, welcher der Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Ionen entspricht. Dieser Werth muss aber eine Function der Temperatur sein und sich gegen die Dissociationstemperatur der untersuchten Substanz zu der Null nähern; es muss also auch die elektromotorische Kraft der Polarisation mit der Temperatur abnehmen und an diesem Punkte Null werden. In letzterer Beziehung hat die Theorie in jüngster Zeit eine volle Bestätigung durch die Versuche von Poincaré erhalten,<sup>2</sup> welcher nachwies, dass bei geschmolzenen Salzen die Polarisation in der That bis auf Null sinkt, wenn man die Temperatur bis zum Dissociationspunkt steigert. Es lässt sich voraussehen, dass ähnlich wie die Temperatur auch der Druck von Einfluss auf die Polarisation sein muss; auch in diesem Falle wird man aus den elektrischen Grössen auf den geänderten Werth der chemischen Reaction einen Schluss ziehen können.

Ich habe die Methode der Tropfelektroden auch in einer weiter unten näher zu besprechenden Weise angewendet, die es erlaubt, die Potentialdifferenz  $F/F'$  zweier sich berührender isolirter Flüssigkeiten ohne Anwendung irgendwelcher Ab-

<sup>1</sup> Diese Berichte, Bd. 78 (1878).

<sup>2</sup> C. R., Bd. 110 (1890).

leitungen zu messen. Es ist dies bisher bekanntlich nicht möglich gewesen und setzt uns in den Stand, eine Reihe wichtiger Fragen, z. B. über die Einwirkung von Säuren auf Basen oder über die Verdünnung von Lösungen zu beantworten. Speciell die letztere Frage ist mit Rücksicht auf die Clausius'sche Dissociationstheorie von grossem Interesse; nach dieser muss z. B. bei Berührung von Wasser mit  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung ersteres negativ werden, bei Berührung mit einer Halogenwasserstoffsäure dagegen positiv. Es folgt dies aus den verschiedenen Geschwindigkeiten, mit welchen sich die positiv und negativ geladenen Ionen in beiden Fällen bewegen. Es entscheidet das Experiment, wenigstens in allen bisher untersuchten Fällen, von denen einige auch schon in der vorliegenden Mittheilung Platz finden, zu Gunsten der Theorie.

Auch auf den Vorgang der Elektrolyse näher einzugehen, wird sich Gelegenheit bieten; es scheint, dass man es hiebei in erster Linie mit der statischen Wirkung des von den Elektroden erzeugten Feldes auf die Ladungen der Ionen zu thun hat. Aus dieser Wirkung lässt sich dann auch ein Rückschluss ziehen auf den Zusammenhang zwischen der elektrischen Energie einer Molekel eines Elektrolyten und deren Bildungswärme; die erstere Grösse ist durch das elektrochemische Äquivalent, die Moleculargrösse und das wahre specifische Gewicht gegeben, die letztere aus den thermochemischen Daten bekannt, und es erscheint bemerkenswerth, dass diese beiden Grössen sich z. B. bei  $\text{H}_2\text{O}$  und bei  $\text{HCl}$  als gleich, oder doch als angenähert gleich ergeben. Es würde dies besagen, dass die bei der Bildung von  $\text{HCl}$  aus  $\text{H}$  und  $\text{Cl}$  resultirende Wärme nichts anderes ist als das Äquivalent der Arbeit, welche von den elektrischen Ladungen der Ionen bei Annäherung derselben bis auf Molecularabstand geleistet wird.

### §. 1. Methoden.

Das Princip der Methode, nach welcher die folgenden Messungen ausgeführt wurden, habe ich schon früher eingehend besprochen;<sup>1</sup> es besteht im Wesentlichen darin, dass die mit dem

---

<sup>1</sup> Diese Berichte, Bd. 97 (1888).

Elektrometer verbundene Tropfelektrode im Inneren eines mit der zu untersuchenden Flüssigkeit getränkten Cylinders aus Filtrirpapier wirkt. Als tropfende Flüssigkeit wurde ausschliesslich Quecksilber verwendet. Da eine solche Tropfelektrode immer durch Reibung etwas Electricität entwickelt, so muss eine Correctur in Anwendung kommen, die dadurch bestimmt wird, dass man dieselbe im Inneren eines zur Erde abgeleiteten reinen Kohlencylinders tropfen lässt. Freilich ist es nicht möglich, absolut reine und daher auch absolut gleiche Cylinder zu erhalten, allein die Abweichungen sind doch nicht beträchtlich (das beste Materiale ist dabei harte Gaskohle oder dichter sibirischer Graphit, die Innenflächen mit Glas gereinigt) und betragen meist einige Hundertstel Volt. Ich habe z. B. bei sieben verschiedenen Cylindern für die elbe Tropfelektrode die folgenden Correcturen gefunden:

Cylinder Nr. 1.....	Correctur	—0·320 Volt
2.....	„	—0·332
3.....	„	—0·345
4.....	„	—0·333
5.....	„	—0·362
6.....	„	—0·355
7.....	„	—0·304
	Mittel =	—0·332.

Der Mittelwerth 0·332 stimmt mit Cylinder Nr. 2, und dieser wurde im Folgenden stets zur Bestimmung der Correctur verwendet. Denselben Werth ergeben auch Cylinder aus Wasser oder beliebigen verdünnten Lösungen, die durch Graphit oder Gold abgeleitet sind, und es wird sich in den folgenden Tabellen bei jeder Flüssigkeit auch eine derartige Controlmessung mit Graphit als Ableitung finden. Man wird daraus ersehen, dass sie bis auf 1 oder zwei Hundertstel Volt denselben Werth gaben wie die Kohlencylinder, d. h., dass sowohl letztere, als die durch Graphit abgeleiteten Flüssigkeitscyliner das Potential Null haben. Zu letzterer Annahme wird man genöthigt, wenn man nicht über ein eventuelles Spannungsgesetz zwischen, Kohle, Gold und Flüssigkeiten ganz willkürliche Voraussetzungen machen will.

Es wurde die Ansicht ausgesprochen, dass möglicherweise auch zwischen Metallen, respective Flüssigkeiten und Gasen Potentialdifferenzen in merklichem Maasse bestehen könnten und dadurch meiner Methode ein Fehler anhinge; ich habe desshalb diesen Fall noch genauer untersucht und zu diesem Zwecke Cylinder und Tropfelektrode in ein Gefäss gebracht, das zum Füllen mit verschiedenen Gasen eingerichtet war. Es hat sich jedoch kein Einfluss der letzteren ergeben, wie aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen ist.

In derselben gebe ich nur die Einstellung des Elektrometers in Skalentheilen, um deren eventuelle Differenzen es sich handelt, und bemerke, dass 80 Skalentheile einem Daniell entsprachen.

Cylinder	Gas	Einstellung
Zn . . . .	Luft . . . .	325·0
„ . . . .	H <sub>2</sub> . . . .	325·5
„ . . . .	O <sub>2</sub> . . . .	326·0
„ . . . .	CO <sub>2</sub> . . . .	325·0
<hr/>		
Cu . . . .	Luft . . . .	252·0
„ . . . .	H <sub>2</sub> . . . .	251·7
„ . . . .	O <sub>2</sub> . . . .	252·0
„ . . . .	CO <sub>2</sub> . . . .	252·5
<hr/>		
C . . . .	Luft . . . .	218·0
„ . . . .	H <sub>2</sub> . . . .	218·0
„ . . . .	O <sub>2</sub> . . . .	218·0
„ . . . .	CO <sub>2</sub> . . . .	217·0
<hr/>		
H <sub>2</sub> O . . . .	Luft . . . .	295·0
„ . . . .	H <sub>2</sub> . . . .	294·0
„ . . . .	O <sub>2</sub> . . . .	295·0
„ . . . .	CO <sub>2</sub> . . . .	294·0

Es liegen also die beobachteten Differenzen in der Einstellung des Elektrometers durchaus innerhalb der Fehlergrenzen von einigen Hundertel Volt, und von den fraglichen Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Gasen ist nichts zu bemerken; man müsste demnach, um dieselben aufrecht erhalten zu können, wieder

annehmen, dass alle untersuchten Substanzen mit dem Quecksilber der Tropfelektrode eine Spannungsreihe bilden.

Nur in einem Falle war die Einstellung eine wesentlich andere, nämlich bei Einleitung von Leuchtgas in den Apparat; es dürfte dies die Folge einer Einwirkung des Schwefels auf das Quecksilber gewesen sein, wenigstens zeigte sie sich auch beim Durchleiten von Schwefelkohlenstoffdämpfen.

Da im Folgenden auch mit Brom- und Jodlösungen getränkte Cylinder zur Verwendung kommen sollten, so stand eine ähnliche Einwirkung zu befürchten; das Einblasen der Dämpfe von Brom- oder Jodwasser, sowie von HCl, HBr, HJ und HF in einen die Tropfelektrode umgebenden Cylinder liess jedoch durchaus keine Veränderung in der Einstellung erkennen, so dass dieser Einfluss als nicht existirend zu betrachten ist.

In Luft — in anderen Gasen wurde der Versuch nicht gemacht — ist es auch gleichgiltig, ob die Tropfelektrode reines Quecksilber oder Zinkamalgam enthält.

Die Art und Weise, wie Ostwald<sup>1</sup> die Methode der Tropfelektroden anwendet — directe Einführung derselben in die Flüssigkeiten — ergibt bekanntlich wesentlich falsche Resultate, und zwar in Folge der chemischen Einwirkung der Flüssigkeiten auf das Quecksilber, einer Einwirkung, die auch die dauernden Ströme liefert, die man bei Verbindung des tropfenden und abgetropften Quecksilbers erhält. Dass die Schwere, welche Ostwald für die Quelle dieser Ströme hielt, um das Tausendfache zu gering ist, habe ich bereits gezeigt.<sup>2</sup> Wohin man unter Anwendung dieser Methode gelangt, das sieht man am besten aus den Resultaten, welche Pellat<sup>3</sup> erhielt, als er den Werth  $Zn|ZnSO_4$  und  $Cu|CuSO_4$  nach derselben bestimmte und dabei dem Quecksilber seiner Elektrode Zn, respective Cu, zusetzte; in beiden Fällen erhielt er — wie natürlich — den Werth Null, da er, im ersteren Falle, thatsächlich den Werth  $Zn|ZnSO_4|Zn$  mass. Gleichermassen erhält Ostwald einen viel zu tiefen Werth, der dem Schema  $Zn|ZnSO_4|Hg$  entspricht. Auch hat Ostwald selbst nach dieser Methode keine Messungen mehr ausgeführt.

<sup>1</sup> Zeitschrift für phys. Ch., I (1887).

<sup>2</sup> Rep. d. Phys., 1889.

<sup>3</sup> Ann. d. ch. et ph. (6), Bd. 19 (1890).

Bei Anwendung meiner Methode gestaltet sich die Ausführung längerer Beobachtungsreihen sehr zeitraubend, da die Einstellung des Elektrometers in Folge der asymptotischen Wirksamkeit der Tropfelektrode stets längere Zeit erfordert; es lässt sich aber leicht in folgender Weise ein wesentlich abgekürztes Verfahren einschlagen: Handelt es sich z. B. um die Messung der Metalle (M) in einer Flüssigkeit (F), so genügt es, diese durch die verschiedenen M zur Erde zu leiten und anderseits durch ein bekanntes System an das Elektrometer. Ich habe bei den folgenden Messungen als Hilfssystem stets  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{O}|\text{F}$  verwendet, dessen Werth natürlich einmal mit der Tropfelektrode bestimmt werden muss. Bei den folgenden Beobachtungen wird dann einfach der Werth  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{O}|\text{F}|\text{M}$  in gewöhnlicher Weise am Elektrometer ermittelt; die Flüssigkeiten befanden sich hiebei stets in getrennten Gefässen, die durch befeuchtete Schnüre mit einander in Verbindung standen. Bei den Ausschlägen des Elektrometers entsprach 1 Scalenthail 0·0138 Volt, welche Reduction mit Hilfe des Voller'schen Normal-Daniells ausgeführt wurde.

Es ist noch eine Methode zu erwähnen, welche es gestattet, die Potentialdifferenz zweier Flüssigkeiten ohne Ableitung derselben zu bestimmen. Es genügt zu diesem Zwecke, die beiden Quadrantenpaare des Elektrometers mit je einer, übrigens isolirten Tropfelektrode zu verbinden, diese mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten als Cylindern zu umgeben und letztere unter einander durch eine nasse Schnur oder dergl. zu verbinden; die beiden Quadrantenpaare werden so auf die zu messende Potentialdifferenz gebracht. Nach der allgemeinen Formel für das Quadrantenelektrometer ergibt der Ausschlag diese Differenz, so lange die absoluten Potentiale der Quadranten klein bleiben gegen das der Nadel. Da letztere mit circa 300 Volt geladen ist, so bleibt diese Bedingung immer erfüllt, auch dann noch, wenn man die Cylinder an einem beliebigen Punkte durch ein beliebiges Metall zur Erde leiten wollte; letzteres ist insoferne bequem, als man dadurch vor zufälligen äusseren Inductionen auf die Cylinder geschützt wird, es bleibt aber der Ausschlag völlig ungeändert, ob man eine solche Leitung anbringt oder nicht, vorausgesetzt, dass im letzteren Falle die isolirten Cylinder vor Induction irgend anderweitig geschützt werden.

Die Correctur, welche dadurch nothwendig wird, dass nicht beide Elektroden gleiche Reibung haben, kann bei dieser Methode einfach dadurch ermittelt werden, dass man die Elektroden mit zwei gleichen, mit einander verbundenen Cylindern, z. B. aus Wasser, umgibt.

### Beobachtungen.

Dieselben umfassen zunächst die Messungen der Differenzen zwischen Metallen und den Halogenwasserstoffsäuren; als Übergang hiezu wurden auch reines Wasser, sowie die wässerigen Lösungen von Chlor, Brom und Jod untersucht. Die Metalle waren von Trommsdorff als rein bezogen und musste die grösste Sorgfalt auf eine jeweilig gleiche Oberflächenbeschaffenheit verwendet werden. Es geschah dies durch Abschaben mittelst Glas vor jedem Versuche, oder durch frisches Amalgamiren bei jenen, die eine leichte Amalgamation zulassen. Verwendet wurden ausser Graphit: Mg, Al, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Hg, Pb. Wo das Metall in amalgamirtem Zustande gebraucht wurde, da ist das betreffende Zeichen in eine Klammer ( ) gesetzt.

Ich muss noch bemerken, dass alle Angaben auf Volt reducirt sind und das Potential bezeichnen, welches die Flüssigkeit bei Ableitung durch das betreffende Metall annimmt; es hat dies ausnahmslos das positive Vorzeichen.

### §. 2. Metalle in H<sub>2</sub>O.

Diese sowie die folgenden Messungen wurden unter Anwendung des Hilfssystems  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{O}|\text{F}$  ausgeführt, dessen Werth jedesmal mit der Tropfelektrode ermittelt wurde.

Es war:  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2\text{O} = 0.39$ .

In der folgenden Tabelle sind die Einzelmessungen von vier Reihen aufgeführt, um die nicht unbedeutenden Schwankungen derselben, die ohne Zweifel von einer wechselnden Oberflächenbeschaffenheit der Metalle herrühren, zu zeigen.

Metalle in H<sub>2</sub>O.

Metall	Potentialdifferenz in Volt				Mittel
Mg .....	1·96	1·98	2·08	2·06	2·02
Al .....	1·57	1·68	1·66	1·74	1·66
Fe .....	0·73	0·76	0·77	0·81	0·77
Ni.....	0·66	0·66	0·63	0·69	0·66
(Cu) .....	0·44	0·46	0·50	0·47	0·47
(Zn) .....	1·31	1·29	1·31	1·33	1·31
Ag .....	0·40	0·40	0·40	0·40	0·40
(Cd).....	1·10	1·11	1·13	1·15	1·12
(Sn) .....	0·99	1·09	0·91	0·94	0·98
Hg fließend ..	—	—	0·54	0·55	0·54
Hg ruhend ...	—	—	0·22	0·21	0·21
(Pb).....	0·92	0·92	0·94	0·94	0·93
C .....	-0·01	-0·04	0·01	0·01	-0·01

Unter „Hg fließend“ ist immer eine in die Flüssigkeit tauchende Tropfelektrode zu verstehen; es war dabei gleichgültig ob die Spitze selbst eintauchte oder nur ein Stück des geschlossenen Strahles. „Hg ruhend“ bedeutet eine eintauchende, aber nicht fließende Elektrode.

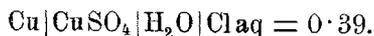
### §. 3. Metalle in wässrigen Lösungen von Chlor, Brom und Jod.

#### 1. Metalle in H<sub>2</sub>O + Cl<sub>2</sub>.

Zur Verwendung kamen drei verschieden concentrirte Lösungen:

- I mit 0·44 % =  $\frac{1}{10}$  Normal  
 II „ 0·04  
 III „ 0·004

Die folgenden Tabellen geben die erhaltenen Resultate. Bei sämtlichen Concentrationen war



I. Metalle in  $\text{H}_2\text{O} + 0.44^0/\text{Cl}_2$ . II. Metalle in  $\text{H}_2\text{O} + 0.04^0/\text{Cl}_2$ .

Metall	Potential-differenz		Mittel	Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg ....	2.08	2.06	2.07	Mg ....	2.21	2.16	2.185
Al ....	1.85	1.89	1.87	Al ....	1.60	1.72	1.66
Fe ....	0.95	0.95	0.95	Fe ....	1.05	1.05	1.05
Ni.....	0.48	0.47	0.475	Ni.....	0.56	0.56	0.56
(Cu)...	0.47	0.46	0.465	(Cu)...	0.45	0.44	0.445
(Zn)...	1.53	1.55	1.54	(Zn)...	1.54	1.56	1.55
(Ag) ..	0.31	0.31	0.31	(Ag) ..	0.33	0.30	0.315
(Cd)...	1.12	1.14	1.13	(Cd)...	1.16	1.15	1.155
(Sn)...	0.81	0.81	0.81	(Sn)...	0.76	0.77	0.765
Hg ...	0.33	0.32	0.325	Hg ....	0.29	0.30	0.295
(Pb) ..	0.87	0.88	0.875	(Pb) ...	0.89	0.92	0.905

III. Metalle in  $\text{H}_2\text{O} + 0.004^0/\text{Cl}_2$ .

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg.....	2.21	2.17	2.19
Al.....	1.63	1.67	1.65
Fe.....	1.08	1.07	1.075
Ni.....	0.56	0.62	0.59
(Cu).....	0.47	0.47	0.47
(Zn).....	1.50	1.53	1.515
(Ag).....	0.43	0.44	0.435
(Cd).....	1.14	1.17	1.155
(Sn).....	0.69	0.70	0.695
Hg.....	0.32	0.30	0.31
Hg ruhend .	0.23	0.24	0.235
(Pb).....	0.87	0.89	0.88
C.....	0.04	0.04	0.04

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle I übersichtlich zusammengestellt, wobei in der letzten Rubrik auch der Werth für H<sub>2</sub>O beigefügt ist.

Tabelle I.  
Metalle in H<sub>2</sub>O+Cl.

Metall	0·44 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0·04 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0·004 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Mg.....	2·07	2·18	2·19	2·02
Al.....	1·87	1·66	1·65	1·66
Fe.....	0·95	1·05	1·07	0·77
Ni.....	0·47	0·56	0·59	0·66
(Cu).....	0·46	0·44	0·47	0·47
(Zn).....	1·54	1·55	1·51	1·31
(Ag).....	0·31	0·31	0·43	0·40
(Cd).....	1·13	1·15	1·15	1·12
(Sn).....	0·81	0·76	0·69	0·98
Hg.....	0·32	0·29	0·31	0·54
(Pb).....	0·87	0·90	0·88	0·93

2. Metalle in H<sub>2</sub>O+Br<sub>2</sub>.

Es wurden vier Lösungen gemessen:

- I mit 3·2 %
- II „ 0·78 = 1/10 Normal
- III „ 0·078
- IV „ 0·0078

Es war Cu|CuSO<sub>4</sub>|H<sub>2</sub>O|Br aq = 0·40.

I. Metalle in H<sub>2</sub>O+3·2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Br<sub>2</sub>. II. Metalle in H<sub>2</sub>O+0·78<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Br<sub>2</sub>.

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg....	2·00	2·02	2·01
Al....	1·89	1·89	1·89
Fe....	0·95	0·96	0·95
Ni....	0·41	0·41	0·41
(Cu)...	0·55	0·56	0·55
(Zn)...	1·52	1·51	1·51
Ag....	0·55	0·55	0·55
(Cd)...	1·14	1·16	1·15
(Sn)...	0·91	0·91	0·91
Hg....	0·44	0·45	0·44
(Pb)...	0·90	0·92	0·91

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg....	2·29	2·21	2·25
Al....	1·93	1·93	1·93
Fe....	1·08	1·06	1·07
Ni....	0·45	0·45	0·45
(Cu)...	0·62	0·62	0·62
(Zn)...	1·57	1·53	1·55
Ag....	0·54	0·54	0·54
(Cd)...	1·18	1·16	1·17
(Sn)...	0·97	0·93	0·95
Hg....	0·45	0·47	0·46
(Pb)...	0·97	0·95	0·96

III. Metalle in  
 $\text{H}_2\text{O} + 0.078\% \text{Br}_2$ .

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg ....	2.28	2.26	2.27
Al ....	1.93	1.91	1.92
Fe ....	1.10	1.08	1.09
Ni.....	0.66	0.62	0.64
(Cu)...	0.58	0.58	0.58
(Zn)...	1.61	1.57	1.59
Ag ...	0.50	0.49	0.49
(Cd)...	1.20	1.18	1.19
(Sn)...	0.85	0.81	0.83
Hg ...	0.51	0.47	0.49
(Pb) ..	0.97	0.96	0.96

 IV. Metalle in  
 $\text{H}_2\text{O} + 0.0078\% \text{Br}_2$ .

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg ....	2.25	2.17	2.21
Al ....	1.71	1.71	1.71
Fe ....	0.88	0.84	0.86
Ni.....	0.54	0.52	0.53
(Cu)...	0.43	0.45	0.44
(Zn)...	1.32	1.34	1.33
Ag ...	0.40	0.43	0.41
(Cd)...	1.09	1.12	1.10
(Sn)...	0.81	0.79	0.80
Hg ...	0.55	0.55	0.55
(Pb)...	0.87	0.90	0.88
C .....	0.04	0.04	0.04

Tabelle II.

Metalle in  $\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$ .

Metall	3.2%	0.78%	0.078%	0.0078%	0%
Mg .....	2.01	2.25	2.27	2.21	2.02
Al .....	1.89	1.93	1.92	1.71	1.66
Fe .....	0.95	1.07	1.09	0.86	0.77
Ni.....	0.41	0.45	0.64	0.53	0.66
(Cu).....	0.55	0.62	0.58	0.44	0.47
(Zn).....	1.51	1.55	1.59	1.33	1.31
Ag.....	0.55	0.54	0.49	0.41	0.40
(Cd).....	1.15	1.17	1.19	1.10	1.12
(Sn).....	0.91	0.95	0.83	0.80	0.98
Hg .....	0.44	0.46	0.49	0.55	0.54
(Pb).....	0.91	0.96	0.96	0.88	0.93

In Fig. 1 sind die Resultate der Tabelle II graphisch dargestellt; die Concentrationen sind dabei als Abscissen, jedoch

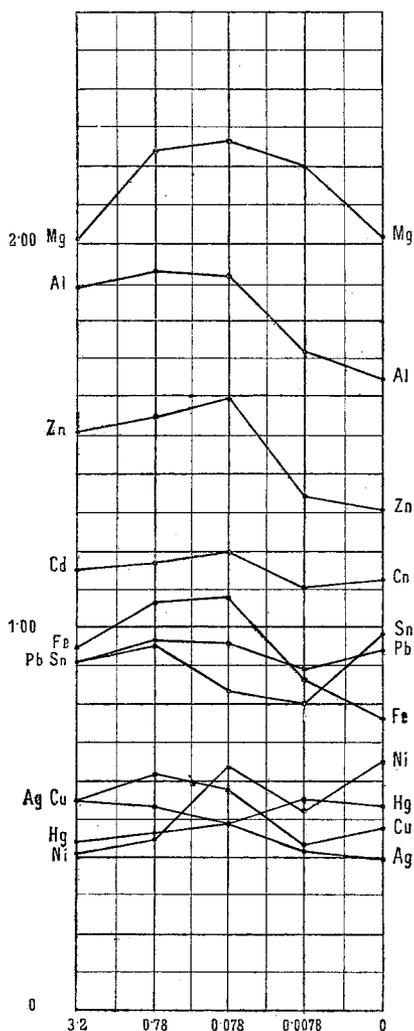


Fig. 1.

Metalle in  $H_2O + Br_2$ .

hier wie bei den folgenden Figuren in einem willkürlichen Maassstabe aufgetragen. Die Ordinaten geben die zugehörigen Potentialdifferenzen in Volts.

3. Metalle in  $H_2O + J_2$ .

Hier kamen der geringen Löslichkeit wegen nur zwei Concentrationen zur Verwendung:

I mit 0·026%

II „ 0·001.

Es war wieder  $Cu | CuSO_4 | H_2O | J_{aq} = 0·39$ .

I. Metalle in  
 $H_2O + 0·026\% J_2$ .

II. Metalle in  
 $H_2O + 0·001\% J_2$ .

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg ....	2·10	2·08	2·09
Al ....	1·63	1·60	1·61
Fe ....	0·91	0·91	0·91
Ni ....	0·36	0·41	0·38
(Cu) ...	0·50	0·54	0·52
(Zn) ...	1·45	1·43	1·44
(Ag) ...	0·45	0·49	0·47
(Cd) ...	1·08	1·07	1·07
(Sn) ...	0·55	0·61	0·58
Hg ....	0·55	0·56	0·55
(Pb) ...	0·87	0·85	0·86

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg ....	2·10	2·08	2·09
Al ....	1·66	1·63	1·64
Fe ....	0·82	0·82	0·82
Ni ....	0·46	0·52	0·49
(Cu) ...	0·51	0·50	0·50
(Zn) ...	1·41	1·41	1·41
(Ag) ...	0·48	0·48	0·48
(Cd) ...	1·12	1·12	1·12
(Sn) ...	0·85	0·91	0·88
Hg ....	0·55	0·52	0·53
(Pb) ...	0·91	0·91	0·91

Tabelle III.

Metalle in  $H_2O + J_2$ .

Metall	0·026%	0·001%	0%
Mg .....	2·09	2·09	2·02
Al .....	1·61	1·64	1·66
Fe .....	0·91	0·82	0·77
Ni .....	0·38	0·49	0·66
(Cu) .....	0·52	0·50	0·47
(Zn) .....	1·44	1·41	1·31
(Ag) .....	0·47	0·48	0·40
(Cd) .....	1·07	1·12	1·12
(Sn) .....	0·58	0·88	0·98
Hg .....	0·55	0·53	0·54
(Pb) .....	0·86	0·91	0·93

**§. 4. Metalle in wässrigen Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren.**

**1. Metalle in HCl.**

Zur Verwendung kamen vier Lösungen:

- I mit 37·20/0
- II „ 18·0
- III „ 3·6 = Normal
- IV „ 0·36.

Es war bei den concentrirteren dieser Lösungen schon ein deutlicher Effect der Verdünnungswärme bemerkbar, der sich in der Weise äusserte, dass die HCl-Lösung gegen Wasser negativ erschien. Es wurde gefunden für  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{O}|\text{HCl}$  bei

- I.....0·19
- II.....0·32
- III.....0·39
- IV.....0·39.

**I. Metalle in HCl (37·20/0).**

**II. Metalle in HCl (18/0).**

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg ....	2·30	2·30	2·30
Al ....	1·27	1·27	1·27
Fe ....	0·75	0·74	0·74
Ni.....	0·58	0·59	0·58
(Cu) ...	0·76	0·76	0·76
(Zn) ...	1·42	1·45	1·43
Ag ...	0·69	0·74	0·71
(Cd) ...	1·20	1·20	1·20
(Sn) ...	0·99	1·00	0·99
Hg ....	1·12	1·12	1·12
(Pb) ...	1·03	1·02	1·02

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg ....	2·46	2·40	2·43
Al ....	1·38	1·35	1·36
Fe ....	0·90	0·90	0·90
Ni.....	0·75	0·76	0·75
(Cu) ...	0·76	0·79	0·77
(Zn) ...	1·59	1·60	1·59
Ag ...	0·79	0·73	0·76
(Cd) ...	1·30	1·28	1·29
(Sn) ...	1·06	1·03	1·04
Hg ...	1·21	1·19	1·20
(Pb) ...	1·03	1·03	1·03

## III. Metalle in HCl (3·6%).

## IV. Metalle in HCl (0·36%).

Metall	Potentialdifferenz		Mittel
Mg ....	2·37	2·37	2·37
Al ....	1·34	1·30	1·32
Fe ....	1·02	0·97	1·00
Ni.....	0·81	0·76	0·79
(Cu)...	0·78	0·71	0·75
Cu ....	0·73	0·70	0·71
(Zn)...	1·65	1·59	1·62
Zn ....	1·60	1·55	1·58
Ag ....	0·72	0·69	0·70
(Cd)...	1·31	1·28	1·29
Cd ....	1·30	1·30	1·30
(Sn)...	1·10	1·05	1·07
Sn ....	1·09	1·03	1·06
Hg ....	1·24	1·19	1·21
(Pb)...	1·07	1·03	1·05
Pb ....	1·05	1·03	1·05
C .....	0·02	—	0·02

Metall	Potentialdifferenz			Mittel
Mg ....	2·18	2·17	2·28	2·21
Al ....	1·19	1·18	1·19	1·19
Fe ....	1·01	0·97	0·95	0·98
Ni.....	0·70	0·69	0·70	0·70
(Cu)...	0·54	0·52	0·56	0·54
Cu ....	—	0·48	0·52	0·50
(Zn)...	1·60	1·53	1·56	1·56
Zn ....	—	1·45	1·49	1·47
Ag ....	0·51	0·53	0·53	0·52
(Cd)...	1·22	1·15	1·18	1·18
Cd ....	—	1·19	1·22	1·20
(Sn)...	1·00	0·97	0·96	0·98
Sn ....	—	0·96	0·95	0·95
Hg ....	1·13	1·10	—	1·11
Hg } ruhend }	1·07	1·05	—	1·06
(Pb)...	0·97	1·05	0·95	0·99
Pb ....	—	0·91	0·95	0·93
C .....	—	—	0·01	0·01

In Tabelle IV und Fig. 2 sind die Resultate zusammengestellt.

Tabelle IV.  
Metalle in HCl.

Metall	37·2%	18%	3·6%	0·36%	0%
Mg .....	2·30	2·43	2·37	2 21	2·02
Al .....	1·27	1·36	1·32	1·19	1·66
Fe .....	0·74	0·90	1·00	0·98	0·77
Ni.....	0 58	0·75	0·79	0·70	0·66
(Cu).....	0·76	0·77	0·75	0·54	0·47
(Zn).....	1·43	1·59	1·62	1·56	1·31
Ag.....	0·71	0·76	0·70	0·52	0·40
(Cd).....	1·20	1·29	1·29	1·18	1·12
(Sn).....	0·99	1·04	1·07	0·98	0·98
Hg.....	1·12	1·20	1·21	1·11	0·54
(Pb).....	1·02	1·03	1·05	0·99	0·93

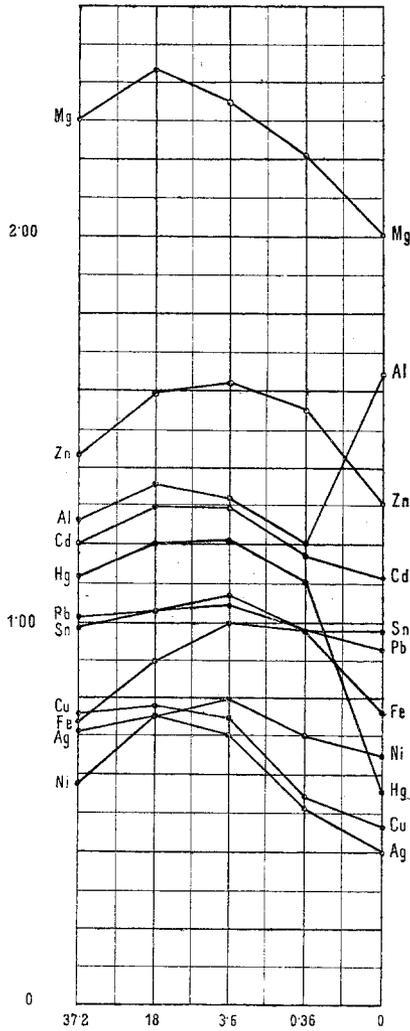


Fig. 2.  
Metalle in HCl.

**2. Metalle in HBr.**

Zur Verwendung kamen die folgenden vier Lösungen:

- I mit 48<sup>0</sup>/<sub>0</sub>
- II „ 28
- III „ 8 = Normal
- IV „ 0.8.

Der Werth von  $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{H}_2\text{O} | \text{HBr}$  war für diese Lösungen:

I.....	0·25
II.....	0·34
III.....	0·39
IV.....	0·39.

Also auch hier ist der Effect der Verdünnung wahrnehmbar.

## I. Metalle in HBr (48%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg....	2·34	2·36	2·35
Al....	1·31	1·33	1·32
Fe....	0·74	0·72	0·73
Ni....	0·69	0·70	0·69
(Cu)...	0·85	0·86	0·85
(Zn)...	1·56	1·59	1·57
(Ag)...	0·79	0·77	0·78
(Cd)...	1·36	1·36	1·36
(Sn)...	1·12	1·15	1·13
Hg....	0·73	0·73	0·73
Pb....	1·17	1·12	1·14

## II. Metalle in HBr (28%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg....	2·36	2·33	2·34
Al....	1·42	1·42	1·42
Fe....	0·87	0·89	0·88
Ni....	0·76	0·78	0·76
(Cu)...	0·85	0·85	0·85
(Zn)...	1·58	1·58	1·58
(Ag)...	0·82	0·78	0·80
(Cd)...	1·32	1·34	1·33
(Sn)...	1·02	1·00	1·01
Hg....	0·72	0·73	0·72
(Pb)...	1·08	1·06	1·07
C.....	0·01	0·01	0·01

## III. Metalle in HBr (8%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg....	2·29	2·26	2·27
Al....	1·67	1·63	1·65
Fe....	0·94	0·96	0·95
Ni....	0·76	0·76	0·76
(Cu)...	0·76	0·78	0·77
(Zn)...	1·56	1·57	1·56
(Ag)...	0·72	0·73	0·72
(Cd)...	1·26	1·28	1·27
(Sn)...	0·99	0·99	0·99
Hg....	0·83	0·85	0·84
(Pb)...	1·02	1·03	1·02

## IV. Metalle in HBr (0·8%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg....	2·25	2·22	2·23
Al....	1·83	1·82	1·82
Fe....	0·97	0·94	0·95
Ni....	0·75	0·75	0·75
(Cu)...	0·66	0·69	0·67
(Zn)...	1·56	1·54	1·55
(Ag)...	0·57	0·57	0·57
(Cd)...	1·19	1·19	1·19
(Sn)...	0·97	0·95	0·96
Hg....	0·76	0·75	0·75
(Pb)...	0·95	0·97	0·96
C.....	0·01	0·00	0·005

Tabelle V.  
Metalle in HBr.

Metall	48%	28%	8%	0·8%	0%
Mg.....	2·35	2·34	2·27	2·23	2·02
Al.....	1·32	1·42	1·65	1·82	1·66
Fe.....	0·73	0·88	0·95	0·95	0·77
Ni.....	0·69	0·76	0·76	0·75	0·66
(Cu).....	0·85	0·85	0·77	0·67	0·47
(Zn).....	1·57	1·58	1·56	1·55	1·31
(Ag).....	0·78	0·80	0·72	0·57	0·40
(Cd).....	1·36	1·33	1·27	1·19	1·12
(Sn).....	1·13	1·01	0·99	0·96	0·98
Hg.....	0·73	0·72	0·84	0·75	0·54
(Pb).....	1·14	1·07	1·02	0·96	0·93

### 3. Metalle in HJ.

Folgende vier Lösungen wurden untersucht:

- I mit 50% (ungefähr)  
 II „ 9% =  $\frac{7}{10}$  Normal  
 III „ 0·18%  
 IV „ 0·0036%.

Die Werthe von  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{O}|\text{HJ}$  waren dabei für:

- I.....0·15  
 II.....0·28  
 III.....0·39  
 IV.....0·39.

Doch muss bemerkt werden, dass bei den concentrirteren Lösungen des HJ, wie bekannt, sich grosse Quantitäten von Jod in Lösung ausscheiden, so dass man es hier eigentlich mit einer nicht definirbaren Flüssigkeit zu thun hat.

I. Metalle in HJ (circa 50%).

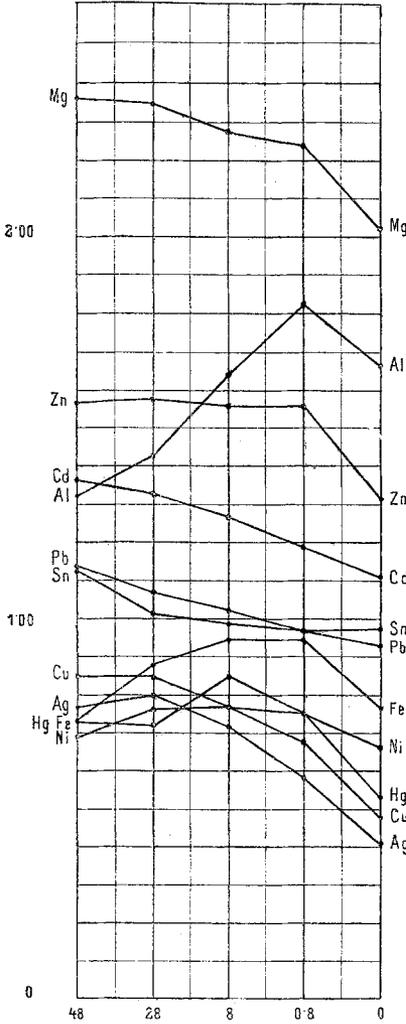


Fig. 3.  
Metalle in HBr.

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg ....	2.08	2.12	2.10
Al ....	1.05	1.02	1.03
Fe ....	0.33	0.36	0.34
Ni.....	0.22	0.22	0.22
(Cu) ...	0.79	0.82	0.80
(Zn) ...	1.42	1.42	1.42
(Ag)...	0.82	0.82	0.82
(Cd) ...	1.30	1.20	1.30
(Sn) ...	0.86	0.83	0.84
Hg ....	0.82	0.82	0.82
(Pb) ...	1.08	1.06	1.07

II. Metalle in HJ (9%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg ....	2.12	2.15	2.13
Al ....	1.45	1.45	1.45
Fe ....	0.63	0.63	0.63
Ni.....	0.34	0.34	0.34
(Cu) ...	0.74	0.74	0.74
(Zn) ...	1.42	1.42	1.42
(Ag)...	0.69	0.69	0.69
(Cd) ...	1.17	1.15	1.16
(Sn) ...	0.85	0.85	0.85
Hg ...	0.69	0.69	0.69
(Pb) ...	0.75	0.74	0.74

III. Metalle in HJ (0.18%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg ....	2.17	2.18	2.17
Al ....	1.71	1.67	1.69
Fe ....	0.88	0.90	0.89
Ni.....	0.61	0.59	0.60
(Cu)...	0.70	0.69	0.69
(Zn)...	1.48	1.50	1.49
(Ag)...	0.62	0.61	0.61
(Cd)...	1.14	1.14	1.14
(Sn)...	0.83	0.83	0.83
Hg ....	0.72	0.70	0.71
(Pb)...	0.89	0.89	0.89
C .....	-0.01	-0.01	-0.01

IV. Metalle in HJ (0.0036%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg ....	2.08	2.10	2.09
Al ....	1.70	1.66	1.68
Fe ....	0.90	0.90	0.90
Ni.....	0.61	0.60	0.60
(Cu)...	0.61	0.63	0.62
(Zn)...	1.42	1.40	1.41
(Ag)...	0.60	0.63	0.61
(Cd)...	1.13	1.13	1.13
(Sn)...	0.91	0.93	0.92
Hg ...	0.63	0.63	0.63
(Pb)...	0.90	0.91	0.90

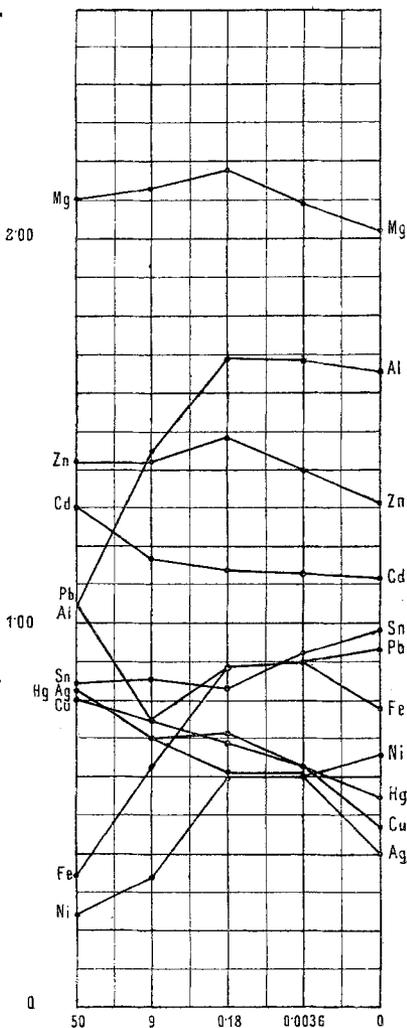


Fig. 4.  
Metalle in HJ.

Tabelle VI.  
Metall in HJ.

Metall	50%	9%	0·18%	0·0036%	0%
Mg .....	2·10	2·13	2·17	2·09	2·02
Al .....	1·03	1·45	1·69	1·68	1·66
Fe .....	0·34	0·63	0·89	0·90	0·77
Ni .....	0·22	0·34	0·60	0·60	0·66
(Cu) .....	0·80	0·74	0·69	0·62	0·47
(Zn) .....	1·42	1·42	1·49	1·41	1·31
(Ag) .....	0·82	0·69	0·61	0·61	0·40
(Cd) .....	1·30	1·16	1·14	1·13	1·12
(Sn) .....	0·84	0·85	0·83	0·92	0·98
Hg .....	0·82	0·69	0·71	0·63	0·54
(Pb) .....	1·07	0·74	0·89	0·90	0·93

## 4. Metalle in HF.

Untersucht wurden die folgenden vier Lösungen:

I mit 36%

II „ 18%

III „ 0·7% =  $\frac{3}{10}$  Normal

IV „ 0·036%.

Auch hier ist der Effect der Verdünnung noch bemerkbar, denn es wurde für  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{O}|\text{HF}$  gefunden:

bei I.....0·23

II.....0·37

III.....0·37

IV.....0·37.

## I. Metalle in HF (36%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg .....	1·21	1·20	1·20
Al .....	1·12	1·10	1·11
Fe .....	0·83	0·83	0·83
Ni .....	0·51	0·50	0·50
(Cu) .....	0·34	0·37	0·35
(Zn) .....	1·34	1·34	1·34
(Ag) .....	0·39	0·40	0·39
(Cd) .....	1·00	1·02	1·01
(Sn) .....	0·96	0·96	0·96
Hg .....	0·48	0·50	0·49
(Pb) .....	0·83	0·83	0·83

## II. Metalle in HF (18%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg .....	1·28	1·34	1·31
Al .....	1·25	1·25	1·25
Fe .....	0·97	0·99	0·98
Ni .....	0·68	0·69	0·68
(Cu) .....	0·52	0·51	0·51
(Zn) .....	1·54	1·54	1·54
(Ag) .....	0·48	0·50	0·49
(Cd) .....	1·13	1·13	1·13
(Sn) .....	1·10	1·10	1·10
Hg .....	0·58	0·58	0·58
(Pb) .....	0·96	0·96	0·96

III. Metalle in HF (0.7%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg ....	1.82	1.78	1.80
Al ....	1.40	1.40	1.40
Fe ....	0.97	1.00	0.98
Ni.....	0.72	0.72	0.72
(Cu)...	0.54	0.51	0.52
(Zn)...	1.54	1.52	1.53
(Ag)...	0.47	0.47	0.47
(Cd)...	1.14	1.14	1.14
(Sn)...	1.06	1.06	1.06
Hg....	0.58	0.58	0.58
(Pb)...	0.92	0.92	0.92
Pb ....	0.92	0.92	0.92
C .....	0.01	0.01	0.01

IV. Metalle in HF (0.036%).

Metall	Potential-differenz		Mittel
Mg ....	2.22	2.25	2.23
Al ....	1.57	1.58	1.57
Fe ....	1.05	1.05	1.05
Ni.....	0.68	0.69	0.68
(Cu)...	0.46	0.46	0.46
(Zn)...	1.52	1.54	0.53
(Ag)...	0.48	0.46	0.47
(Cd)...	1.12	1.13	1.12
(Sn)...	1.02	1.02	1.02
Hg....	0.54	0.53	0.54
(Pb)...	0.91	0.93	0.92

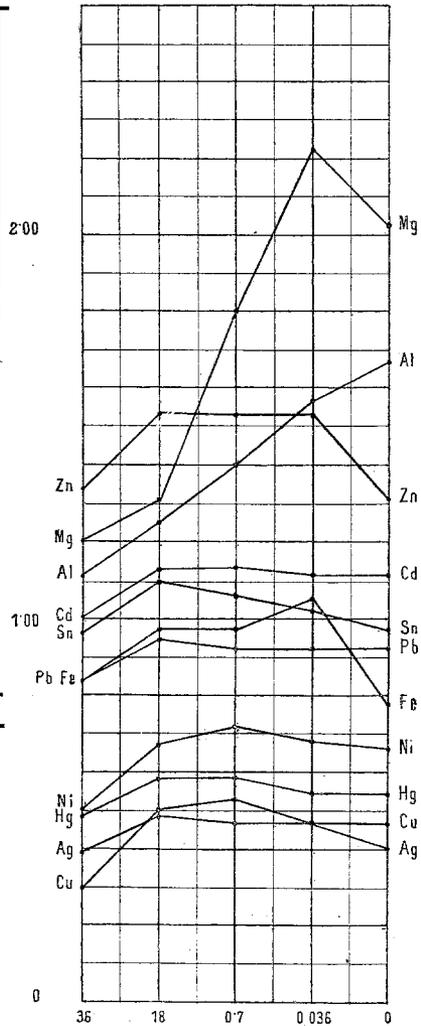


Fig. 5.  
Metalle in HF.

Tabelle VII.

## Metalle in HF.

Metall	36%	18%	0·7%	0·036%	0%
Mg .....	1·20	1·31	2·80	2·23	2·02
Al .....	1·11	1·25	1·40	1·57	1·66
Fe .....	0·83	0·98	0·98	1·05	0·77
Ni.....	0·50	0·68	0·72	0·68	0·66
(Cu) .....	0·35	0·51	0·52	0·46	0·47
(Zn).....	1·34	1·54	1·53	1·53	1·31
(Ag).....	0·39	0·49	0·47	0·47	0·40
(Cd).....	1·01	1·13	1·14	1·12	1·12
(Sn).....	0·96	1·10	1·06	1·02	0·98
Hg .....	0·49	0·58	0·58	0·54	0·54
(Pb) .....	0·83	0·96	0·92	0·92	0·93

Eine eingehende Discussion der vorstehenden Beobachtungsergebnisse muss einer folgenden Mittheilung vorbehalten bleiben, um auch die Ergebnisse der übrigen Säuren mit in Rechnung ziehen zu können; hier möchte ich nur noch darauf aufmerksam machen, dass die Potentialdifferenzen, welche bei der Verdünnung von Chlor- und Bromwasserstoff entstehen und die nur nebenbei beobachtet wurden, nicht nur in qualitativer, sondern auch in quantitativer Hinsicht mit der Theorie in guter Übereinstimmung stehen. Da in diesen Säuren der positive Wasserstoff das schnellere Ion ist, so muss in Berührung mit den concentrirten Lösungen das Wasser sich positiv, die Säure negativ laden. Dies tritt auch ein, und vergleicht man die erzeugten Potentialdifferenzen mit den von J. Thomsen bestimmten Verdünnungswärmen, so findet man auch eine befriedigende quantitative Übereinstimmung. Man erhält für die Verdünnung der Lösungen I und II bei HCl:

	Beobachtet	Berechnet
I.....	0·20	0·15
II.....	0·07	0·05

und bei HBr:

	Beobachtet	Berechnet
I.....	0·14	0·10
II.....	0·05	0·03

Würde man dagegen nach der Methode von Ostwald verfahren und die Tropfelektrode in die Flüssigkeit tauchen lassen, so zeigt uns die Curve für Hg in Fig. 2, zu welchen Resultaten man z. B. bei HCl kommen würde. Bei allmäliger Verdünnung der concentrirtesten Lösung würde die verdünntere negativ erscheinen, also gerade umgekehrt wie in Wirklichkeit, dagegen würde eine Combination der verdünntesten Lösung mit Wasser letzteres scheinbar sehr stark positiv machen, scheinbar, denn in Wirklichkeit ist der Effect dieser Combination schon gleich Null.

---