

# Über die Methoden zur Bestimmung absoluter Potentiale

Von

Jean Billiter

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Wenige Fragen der Elektrochemie sind noch so umstritten wie diejenige nach der Absolutgröße der Lösungstensionen bzw. der Einzelpotentiale. Die Messung elektromotorischer Kräfte von Ketten führt nicht zu ihrer Kenntnis, weil sie bei Kombinationen von Elektrodenpaaren herausfallen, und so sieht man sich gezwungen, aus der Beobachtung und der Messung mancher Vorgänge und Erscheinungen Schlüsse auf die Größe der Einzelpotentiale zu ziehen, was meist nur auf Grund gewisser Annahmen möglich ist, deren Richtigkeit zweifelhaft, wenn nicht unkontrollierbar ist.

Helmholtz sprach zuerst die Vermutung aus, die von Lippmann entdeckte Erscheinung, daß die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei zunehmender kathodischer Polarisierung ein Maximum erreicht, um bei weiterer Polarisierung wieder abzunehmen, sei dadurch zu erklären, daß der elektrische Gegensatz: Hg/Lösung (und damit die elektrostatische Abstoßung gleichgeladener Quecksilberteilchen in der Oberfläche, welche eine Gegenkraft zur Oberflächenspannung bilde) im Maximum verschwinde. Das Potential  $\epsilon_H = 0.277$  Volt, bei welchem dieses Maximum in normalen Fällen erreicht wird, sollte damit den Nullpunkt des absoluten Potentials vorstellen.

Dasselbe Potential stellt sich bekanntlich auch an einer Tropfelektrode in derselben Lösung ein und Ostwald nahm an, daß die fortdauernde Oberflächenvergrößerung, welche das flüssige Metall bei seiner Auflösung in feine Tropfen hier erfährt, zum Ausgleich der Potentialdifferenz führe. Palmaer<sup>1</sup> hat dieses Potential möglichst genau gemessen und hat festgestellt, daß sich die Hg<sup>+</sup>- und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration in Richtung der fallenden Quecksilbertropfen, aber in ungleichem Maße vermehrt. Die Zunahme der Hg<sup>+</sup>-Konzentration betrug unten 0.044, diejenige der NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.017. Die Bedeutung dieser Erscheinung ist aber nicht ohne Willkür zu interpretieren

<sup>1</sup> Z. physikal. Chem. 25, 1898, S. 265, 28, 1899, S. 1899.

<sup>2</sup> Man kann ja ebensowohl annehmen, daß Quecksilber dabei unter Ionenbildung in Lösung gehe, daß die Ionen aber langsam wegdiffundieren und deshalb mit dem Hg hinabgeführt werden, als daß Ionen auf Hg niedergeschlagen und mit demselben mitgeführt werden, also ebensogut  $P > p$  wie  $P < p$  annehmen. Nimmt man hinwiederum an, daß eine reine Adsorptionserscheinung vorliegt, so spräche die größere Adsorptionsfähigkeit für Hg<sup>+</sup> dafür, daß das Quecksilbermetall negativ geladen ist.

Die Richtigkeit der Grundannahmen und die Zuverlässigkeit der nach diesen Methoden ermittelten Einzelpotentiale wurde nicht bezweifelt, solange sie die einzigen bildeten, über welche man verfügte, dies änderte sich aber, als neue Methoden erdnen wurden und Werte lieferten, welche um nicht weniger als rund dreiviertel Volt nach der Sauerstoffseite von ihnen abwichen. Diese neueren Methoden stützen sich auf folgende Grunderscheinungen.

1. Beobachtung der Bewegungsrichtung (makroskopischer, mikroskopischer bzw. submikroskopischer Teilchen) im Stromgefälle unter der Annahme, daß positiv geladene Teile zur Kathode, negativ geladene zur Anode wandern, bzw. Beobachtung der Potentiale, bei welchen diese Bewegungsrichtung sich umkehrt:

a) durch Ablenkung aufgehängter feiner Drähte<sup>3</sup> (Pt);

b) durch Wanderung kolloidaler Metalle in verschiedenen Lösungen und Messung der Potentiale, bei welchem die Bewegungsrichtung sich umgekehrt unter der Annahme, daß die suspendierten Teilchen das gleiche Potential besitzen wie kompakte Elektroden aus demselben Metall (Pt, Hg, Ag, Au, Pd). Resultat  $\epsilon_{\text{H}} = +0.4$  bis  $0.5$  Volt.

c) durch Ablenkung einer Metallnadel, welche an einem Faden über vier Quadranten des gleichen Materials innerhalb des Elektrolyten aufgehängt ist, bei kreuzweiser Ladung der Quadranten und Ermittlung der Konzentration des Elektrolyten, bei welchem das Drehmoment verschwindet<sup>4</sup>; Ergebnis an Silber  $\epsilon_{\text{H}} = 0.435$  bis  $0.535$  Volt.

d) Umkehrung des Versuches c) und Beobachtung des Sinnes von Strömen, welche durch bewegte, feste Metallpartikeln in bestimmten Elektrolyten erzeugt werden<sup>(5)</sup> gemessen an Ag, Pt passiviertes Fe, Au, amalgamiertes Au). Ergebnis:  $\epsilon_{\text{H}} = +0.425$  bis  $0.50$  Volt bzw. Beobachtung von Strömen, welche durch Bewegung von Lösungen an Quecksilberelektroden erzeugt werden<sup>6</sup>. Ergebnis dasselbe;

e) durch Strömungsströme beim Durchpressen von Silbersalzlösungen durch Silberkapillaren<sup>7</sup>.

2. Untersuchung der Veränderungen von Lösungen in Umgebung von Tropfelektroden mit Hilfe von Sonden<sup>8</sup>. Unter der Annahme, daß die beobachteten Änderungen der Potentialdifferenzen einen Rückschluß auf die Hg-Konzentration ziehen lassen, ergab sich das Resultat:  $\epsilon_{\text{H}} = +0.4-0.5$  Volt.

3. Bildung neuer Oberflächen und Beobachtung des Ladungssinnes gegen unveränderte Oberflächen unter der Annahme, daß sich die neue Oberfläche bei  $P > p$  negativ, bei  $P < p$  positiv aufladen muß.

<sup>3</sup> J. Billiter, *Drudes Ann. d. Physik*, *11*, 1903, S. 902; *Z. Elektrochem.* *8*, 1902, S. 638.

<sup>4</sup> A. Garrison, *Journ. Amer. Chem. Soc.* *45*, 1923, S. 37.

<sup>5</sup> Freundlich und Mäkel't bestätigten später für Silber die Richtigkeit der Versuchsergebnisse, deuteten sie aber anders (Annahme reibungselektrischer Vorgänge), *Z. Elektrochem.* *15*, 1909, S. 161.

<sup>6</sup> J. Billiter, *Z. physikal. Chem.* *48*, S. 542.

<sup>7</sup> *Physikal. Ztschr.* *2*, 1902, S. 146.

<sup>8</sup> J. Billiter, *Z. physikal. Chem.* *48*, 1904, S. 513.

a) durch Oberflächenvergrößerungen an Quecksilber<sup>9</sup>, Resultat dasselbe, jedoch auch Sondererscheinungen, welche im späteren besprochen werden;

b) durch Dehnung von Drähten, Resultat undeutlich, im folgenden eingehender besprochen<sup>10</sup>;

c) neuerdings nach der schönen Schabmethode von Bennowitz<sup>11</sup>, mit Hilfe welcher qualitative und quantitative Messungen abermals den Wert  $\varepsilon_H = +0.475 \pm 0.005$  Volt ergeben.

4. Fällt man kolloidale Metalle, deren Wanderungsrichtung bekannt ist, durch Elektrolytzusatz aus, so beobachtet man, daß ungleiche Mengen von Anionen und Kationen in den Niederschlag gelangen (mehr Anionen, wenn das Kolloid zur Kathode wandert und vice versa). Die analytische Bestimmung derselben, bzw. der bei der Fällung hervorgerufenen Titeränderung der Lösung, weist wieder einen Umkehrpunkt im selben Potentialgebiete auf<sup>12</sup>.

5. Durch Aufladen von Elektroden bekannter Polarisationskapazität und Messung der Entladestromstärke mittels eines ballistischen Spiegelgalvanometers läßt sich das absolute Potential berechnen<sup>13</sup>. Resultat mit Silberelektroden  $\varepsilon_H = 0.485$  Volt, mit Kupferelektroden  $\varepsilon_H = 0.495$  Volt.

Alle diese, zum Teil voneinander sehr verschiedenen Methoden liefern also ein übereinstimmendes Resultat und viele andere Argumente sprechen noch für die Richtigkeit des Nullpotentials  $\varepsilon_H = +0.475$  Volt und für die Unrichtigkeit des Nullpotentials  $\varepsilon_H = -0.277$  Volt. Berechnet man z. B. die absolute Lösungsgeschwindigkeit (in Analogie zu der absoluten Verdampfungsgeschwindigkeit aus dem Dampfdruck) vergleichsweise aus der Lösungstension, welche einmal dem ersten, dann dem zweiten Nullpotential entspricht, so liefert die erste Rechnung Resultate, welche sich mit den wirklichen Verhältnissen vereinen lassen, während die Berechnung auf Grund eines Nullpotentials von  $\varepsilon_H = -0.277$  Volt viel, viel zu kleine Lösungstensionen liefert und damit auch Lösungsgeschwindigkeiten, die ganz unmöglich mit den Erfahrungstatsachen in Einklang zu bringen sind<sup>14</sup>.

Es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß sich die Lage des Nullpotentials  $\varepsilon_H = +0.475$  auch sonst besser in unsere Anschauungen einfügt, und daß die aus dieser Lage gezogenen Folgerungen ungewungen dem chemischen Gefühle entsprechen, welchem es fremdartig vorkommen müßte, daß die Lösungstension unedler Metalle wie Fe gar so gering sein sollte, daß in ihren konzentrierten Salzlösungen  $P < p$  sein sollte, daß man erst erhebliche kathodische Polarisierungen bei Cu usw. aufwenden müßte, um

<sup>9</sup> J. Billiter, Z. physikal. Chem. 49, 1904, S. 544.

<sup>10</sup> J. Billiter, Z. Elektrochem. 14, 1908, S. 624.

<sup>11</sup> Z. physikal. Chem. 124, 1926, S. 115.

<sup>12</sup> J. Billiter, Z. physikal. Chem. 45, 1903, S. 327.

<sup>13</sup> Bennowitz, l. c., S. 131.

<sup>14</sup> Bennowitz, l. c., S. 134.

ihre für gewöhnlich positive Ladung auszugleichen, während man allgemein beobachtet, daß diese Metalle erhebliche Elektroaffinität besitzen usw., in suspendierter, z. B. in kolloidaler Form zur Anode wandern, bei ihrer Ausfällung durch Elektrolyte Kationen mitreißen, lauter Argumente, welche dafür sprechen, daß sie für gewöhnlich negativ geladen sind, und daß darin ein Unterschied gegenüber den Edelmetallen besteht, welche allein in ihren konzentrierten Salzlösungen positive Ladungen gegen die Lösung anzunehmen befähigt sind.

Trotzdem gilt noch heute, obgleich viele dieser Beobachtungen und Bestimmungsmethoden bereits älter wie ein Vierteljahrhundert sind, die Frage noch nicht für so weit geklärt, daß es nicht noch Anhänger des früher als richtig angesehenen Nullpotentials  $\varepsilon_H = -0.277$  geben würde. Gewisse Einwände lassen sich allerdings gegen die Genauigkeit der Bestimmungen erheben, welche zu dem Werte  $\varepsilon = +0.475$  führen; denn die Methoden, die unter 1—5 angeführt sind, liefern alle kein Potential, welches man, wie etwa das der Tropfelektrode in Schwefelsäurelösung, unmittelbar und mit Präzision messen könnte, sondern zwei Grenzpotentiale, innerhalb welcher das Nullpotential eingeschlossen werden muß, wenn sie nicht das Produkt komplizierter Rechnung sind wie 5. Allerdings weichen die Potentiale von Tropfelektroden und die Lage des Maximums der Kapillarkurve, welche unter verschiedenen Bedingungen ermittelt wurden, mindestens ebenso weit voneinander ab.

Der Haupteinwand, wohl der einzige namhafte, welchen man gegen die zweite Gruppe von Methoden erhebt, ist derjenige, daß Adsorptionspotentiale das Meßresultat einstellen, eine Ansicht, welche hauptsächlich durch Freundlich<sup>15</sup> vertreten wird. Nach den allgemeinen Anschauungen, an deren Entwicklung er vielen Anteil genommen hat, unterscheidet man ein  $\varepsilon$ -Potential als Potential der festen Wand, also der Metallfläche gegen die bewegliche Flüssigkeit und ein  $\zeta$ -Potential der unmittelbar an der Wand anliegenden, von ihr nicht leicht zu trennenden dünnen Flüssigkeitsschicht gegen die übrige, leicht bewegliche Flüssigkeit, und Freundlich ist der Ansicht<sup>16</sup>, daß nach den Methoden 1—4  $\zeta$ -Potentiale und nicht  $\varepsilon$ -Potentiale gemessen werden.

Dieser Einwand ist nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen und es ist wohl unbedingt zuzugeben, daß er die Ursache von Ungenauigkeiten bei der Auswertung elektrokinetischer Beobachtungen trifft. Wenn man aber so weit geht, wie Freundlich es tut, zu behaupten, daß die  $\zeta$ -Potentiale die  $\varepsilon$ -Potentiale verdecken, ja ihr Zeichen umkehren können, so übersieht man dabei, daß es sich doch bei letzteren um Differenzen von nicht weniger als drei Viertelvolt handelt, während  $\zeta$ -Potentiale meist

<sup>15</sup> Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig; Z. Elektrochem. 15, S. 161.

<sup>16</sup> l. c.

nur Hundertstelvolt zählen und nur in ganz besonderen Fällen, bei Anwesenheit mehrwertiger Ionen, Zehntelvolt und gar einige Zehntelvolt messen. Fast alle Messungen nach der Methode 1—5 wurden aber in Lösungen einwertiger Metallsalze ausgeführt.

Man sucht also auf diese Weise Differenzen von 0.75 Volt durch die Überlagerung einer Potentialdifferenz zu deuten, welche bei geeigneter Versuchsanordnung sicher nur einen kleinen Bruchteil davon ausmacht! Fällt dieser Einwand schon dadurch in sich zusammen, so ist gegen ihn noch geltend zu machen, daß es sich bei den Methoden der zweiten Gruppe (z. B. 1 c, 2, 3 c, 5) doch auch um Fälle handelt, bei welchen das  $\zeta$ -Potential keine störende Rolle spielen kann, daß aber schließlich Adsorptionspotentiale auch gegen die Meßergebnisse mit Tropfelektroden ins Feld geführt werden können, bei welchen gleichfalls Verschiebungen vorkommen. Man wendet hiegegen zwar ein, daß die gemessenen Effekte dort viel deutlicher sind, übersieht aber dabei, daß man sich auch in einem Gebiete bewegt, in welchem die Metallionenkonzentration ganz außerordentlich gering, die Vorbedingungen für Polarisierungen und für solche  $\zeta$ -Potentiale besonders günstig sind, während das Potential  $\epsilon_H = +0.475$  im Gebiete der „unpolarisierbaren“ Elektroden liegt.

Trotzdem wird eine Entscheidung, zwischen beiden Nullpotentialen wohl erst dann als unwiderleglich und als endgültig angesehen werden, wenn es gelingt, mit Evidenz nachzuweisen, daß die eine oder die andere der beiden Gruppen von Methoden ganz falsche Resultate liefert, bzw. daß sie nichts über das gesuchte  $\epsilon$ -Potential auszusagen vermag.

In der Tat sprechen nun gewichtige Momente gegen die Zuverlässigkeit der ersten Gruppe von Methoden. Oberflächenspannungen sind in so hohem Grade von kleinen Änderungen beeinflusbar, daß die Bedeutung ihrer Größe, gar in kapillaraktiven Lösungen, wie man sie wohl immer dazu verwendet (Zyankalium-Schwefelsäurezusätze), recht undurchsichtig ist; und fände man nicht auch dieselben Potentiale mit Tropfelektroden, so würde wohl niemand dem Meßresultat große Bedeutung beilegen. Auch ist es fraglich, ob man annehmen kann, daß Quecksilber von höherer Oberflächenspannung dieselbe Lösungstension aufweist, und sich nicht etwa wie ein unedleres Metall gegen Hg von normaler Oberflächenspannung verhält<sup>17</sup>. Gewisse Eigentümlichkeiten, welche aber bei der Dehnung bzw. der Bildung neuer Quecksilberoberflächen auftreten, rufen Zweifel hervor, ob man bei unedleren Potentialen als  $\epsilon_H = 0$  an Quecksilber-, ja auch an anderen Metallelektroden überhaupt den Potentialsprung Hg/Lösung bzw. Metall/Lösung mißt und nicht vielmehr ein Wasserstoffpotential.

Ein ganz einfacher Versuch erregt schon solchen Zweifel: Bringt man Quecksilber auf den Boden zweier, durch einen

<sup>17</sup> J. Billiter, Z. physikal. Chem. 1904, S. 171.

Heber und ein Galvanometer verbundener Eprouvetten und neigt die eine derselben, so entstehen in ihr neue Quecksilberoberflächen, welche sich positiv oder negativ aufladen werden müssen, je nachdem  $P$  kleiner oder größer ist als  $p$ . Im ersteren Falle wird  $+$ , im anderen Falle  $-$  Elektrizität von der geneigten zur ruhenden Seite durch das Galvanometer fließen müssen. In der Tat läßt sich das Quecksilber bei größeren Potentialen als  $\epsilon_{\text{H}} = +0.475$  Volt positiv, bei kleineren negativ auf; dehnt man aber den Versuch auf ein größeres Spannungsgebiet aus, so findet man, ungefähr beim Potential der Tropfelektrode, abermals eine Zeichenumkehr. Bei kathodischer Polarisation bis zu diesem Potential fließt negative Elektrizität von der gedehnten zur ruhenden Quecksilberfläche, bei noch stärkerer kathodischer Polarisation positive!

Daß diese zweite Umkehr in verkehrtem Sinne nichts mit dem Quecksilberpotential zu tun haben kann, ist evident; um ihre Bedeutung einigermaßen aufzuklären, bemühte ich mich, analoge Versuche mit anderen Metallen auszuführen, u. zw. mit Drähten aus Cu, Ag, Fe, Pt und neuerdings auch Zn, bei welchen ich die Bildung neuer Oberflächen durch Dehnung hervorrief<sup>18</sup>. Je zwei von diesen Drähten wurden unter gleichen Bedingungen kathodisch polarisiert, Pt und Fe auch anodisch polarisiert oder es wurde (beim Cu, Ag und Pt) die Polarisation bzw. Wasserstoff- oder Sauerstoffbeladung durch Oxydations- bzw. Reduktionsmittel in der Lösung herbeigeführt. Das Galvanometer wurde zwischen beiden gleich behandelten Drähten — einer der Drähte wurde gedehnt — geschlossen und kompensiert, während das Galvanometer auf Null einspielte. Bei kathodischer bzw. anodischer Polarisation sind diese Versuche recht schwierig auszuführen, weil es selten gelingt, das Galvanometer zu kompensieren. Bei Wasserstoff- bzw. Sauerstoffbeladung durch Oxydations- und Reduktionsmittel sind die Versuche leichter auszuführen. Das Resultat dieser Messungen ist recht sonderbar. Es ergibt sich zwar bei Pt und Ag in Umgebung des Potentials  $\epsilon_{\text{H}} = +0.475$  Volt die erwartete Umkehr im erwarteten Sinne, aber sowohl nach der Sauerstoffseite wie nach der Wasserstoffseite findet man weitere Umkehrpunkte, beide aber im umgekehrten Sinne. Diese Umkehrpunkte liegen

beim Cu in 2% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	zwischen	- 0.295 Volt	und	- 0.375 Volt
„ Ag „ „ „	„	- 0.08	„	- 0.16
„ Fe „ 1 n. KOH	„	- 0.52	„	- 0.6
„ Zn „ 0.1 n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(nicht ermittelt)	über	- 0.4 Volt	noch negativ

und nur beim Platin ist bei kathodischer Polarisation keine solche Umkehr zu beobachten.

Der gedehnte Draht läßt sich bei den Potentialen von ca.  $\epsilon_{\text{H}} = +0.45$  Volt bis zu den oben angeführten Umkehrpunkten

<sup>18</sup> In ähnlicher Weise ist dies bekanntlich bereits von Krouchkoll, Ann. chim. phys. 6, 1889, S. 17, 129, aber über ein beschränktes Spannungsgebiet ausgeführt worden.

negativ gegen den ruhenden Draht auf, bei noch negativeren Potentialen aber positiv!

Bei Entspannung, also bei Oberflächenverringering kehrt sich der Effekt um, um so deutlicher, je elastischer der Draht ist, sehr undeutlich oder gar nicht am unelastischen Zink.

Ebenso erhält man bei Polarisation durch Reduktionsmittel eine ebensolche Zeichenumkehr im verkehrten Sinne, beim Cu zwischen  $\varepsilon_H = -0.295$  Volt [Lösung ca. 0.07 n. KCN + Cu(CN)<sub>x</sub>] und  $\varepsilon_H = -0.375$  Volt [Lösung ca. 0.14 n. KCN + Cu(CN)<sub>x</sub>].

Aber auch bei anodischer Polarisation zeigt sich dasselbe Phänomen an Pt und Fe, u. zw. erfolgt die Zeichenumkehr an Pt bei anodischer Polarisation zwischen  $\varepsilon_H = +1.3$  Volt und  $\varepsilon_H = +1.5$  Volt (in 0.1 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) an Fe zwischen  $\varepsilon_H = +0.87$  und  $+0.89$  (in 0.1 n. KOH) und bei Sauerstoffbeladung von Pt mittels Kaliumpermanganat zwischen  $\varepsilon_H = +1.2$  Volt (in ca. 0.05 n. KMnO<sub>4</sub> + 0.005 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und  $\varepsilon_H = +1.3$  Volt (in 0.01 n. KMnO<sub>4</sub> + 0.01 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Hier läßt sich der gedehnte Draht im Potentialgebiete von  $\varepsilon_H = +0.4$  bis 0.5 Volt bei fortschreitender anodischer Polarisation bzw. bei fortschreitender Sauerstoffbeladung zunächst positiv auf, um sich bei weiterer Steigerung der Polarisation bzw. der Sauerstoffbeladung über den Umkehrpunkt hinaus negativ aufzuladen!

Man beobachtet also zwei, bei geeigneten Bedingungen drei Umkehrpunkte, deren mittlerer allein im richtigen Sinne erfolgt, während die anderen in der Nähe des Punktes liegen, an welchem Gasentwicklung am Metall auftritt, wenn diese Gasentwicklung mit Überspannung erfolgt. Durch Nebeneinanderstellung der verkehrten Umkehrpotentiale und des nach der Knickpunktmethode ermittelten Potentials der Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Abscheidung wird dies im folgenden deutlich:

Metalle	Verkehrter Umkehrpunkt bei $\varepsilon_H$	$\varepsilon_H$ des Zersetzungspunktes bei kathodischer Polarisation
Kathodische Polarisation		
Cu (in KCN-Lösung)	zirka $-0.335$ Volt	$-0.31$ Volt
Cu (in Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung)	„ $-0.20$ „	$-0.20$ „
Ag (in Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> „ )	„ $-0.12$ „	$-0.05$ „
Fe (in KOH „ )	„ $-0.56$ „	$-0.57$ „
Metalle	Verkehrter Umkehrpunkt bei $\varepsilon_H$	$\varepsilon_H$ des Zersetzungspunktes bei anodischer Polarisation
Anodische Polarisation		
Pt (in verdünnter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung)	zirka $+1.4$ Volt	$+1.61$ Volt
Fe (in KOH-Lösung)	„ $+0.88$ „	zirka $+0.9$ „

Diese Zusammenstellung zeigt in unverkennbarer Weise den Zusammenhang der verkehrten Umkehrpunkte mit der Gasentladung an den betreffenden Metallen, und man kann sich etwa vorstellen, daß diese Zeichenumkehr darauf zurückzuführen ist, daß der Gasdruck bei der Dehnung des gasbeladenen Drahtes

etwas entspannt wird. So umgibt sich wohl bei fortschreitender kathodischer Polarisation der Draht mit einer Wasserstoffhülle, deren Dichte zunimmt, bis sie beim Potential der Wasserstoffentladung ein Maximum erreicht. Dehnt man den Draht bei noch stärkerer kathodischer Polarisation, so dehnt man gleichzeitig die Wasserstoffhülle und verringert ihren Gasdruck. Der gedehnte Draht verhält sich dann gegen den ungedehnten wie eine Wasserstoffelektrode von geringerem Gasdruck zu einer Wasserstoffelektrode von höherem Wasserstoffdruck und lädt sich trotz zunehmender kathodischer Polarisation positiv auf.

In analoger Weise kann man sich vorstellen, daß ein anodisch polarisierter Platindraht mit einer Sauerstoffhülle umgeben ist, deren Dichte bei fortschreitender anodischer Polarisation ihr Maximum beim Potential der anodischen Sauerstoffentwicklung erreicht. Bei noch stärkerer anodischer Polarisation oder in noch stärkerem Oxydationsmittel verhält sich der gedehnte Draht zum ungedehnten wie eine Sauerstoffelektrode von geringerem zu einer Sauerstoffelektrode von größerem Sauerstoffdruck, und der Draht lädt sich trotz fortschreitender anodischer Polarisation negativ auf.

Nur bei kathodischer Polarisation von Platindrähten bleibt diese Erscheinung aus. Hier geht aber die Wasserstoffentladung bekanntlich ohne Überspannung vor sich, hier fehlt also die Gas-haut, welche den Ursprung des Phänomens zu bilden scheint.

An Quecksilber aber entwickelt sich Wasserstoff mit bedeutender Überspannung (an diesem Metall erreicht sie sogar am allerschnellsten ihr Maximum), die Wasserstoffentwicklung erfolgt bei Potentialen, welche denen des Maximums der Kapillarkurve und dem der Tropfelektrode sehr nahe stehen. Eine Tropfelektrode stellt aber wie ein gedehnter Draht eine Metallelektrode vor, an welcher neue Oberflächenteile bloßgelegt werden. Und tatsächlich lädt sich die Tropfelektrode, wie ein gedehnter Draht bei negativeren Potentialen positiv, bei positiveren Potentialen (als zirka  $-0.27$  Volt) negativ gegen ruhendes Hg. Die Spannungsdifferenz und der Sinn der Aufladung, den ein Draht bei seiner Dehnung erfährt, sagt, wie aus den angeführten Versuchen hervorgeht (außer an Pt bei kathodischer Polarisation), nichts über sein  $\epsilon$ -Potential aus, sondern steht mit ganz anderen Erscheinungen in Zusammenhang. Dieselben Erscheinungen müssen aber an einer Tropfelektrode, bei welcher die Neubildung der Oberflächen nicht bloß in einem Momente, sondern fortlaufend vor sich geht, besonders stark in Wirkung treten. Die Bedeutung des Potentials der Tropfelektrode wird dadurch völlig ungewiß, es ist jedenfalls durch derartige Erscheinungen ent-stellt, wahrscheinlich auch durch  $\zeta$ -Potentiale und durch eine Veränderung der Lösungstension infolge der Zunahme der Oberflächen-spannung. Die Verhältnisse dürften vollkommen durch eine Wasserstoffschiicht verschleiert sein, welche sich zwischen Quecksilber und Lösung lagert und die vielleicht auch bei der

Elektrokapillarkurve von ausschlaggebendem Einfluß ist (denn die Oberflächenspannung von Quecksilber gegen Gas ist größer als gegen Flüssigkeit).

Derartige Fehlerquellen und Unsicherheiten haften den Meßmethoden der zweiten Gruppe nicht an, die Interpretation der Beobachtungen ist eine unmittelbarere. Von allen diesen Methoden dürfte die von Bennewitz angegebene Schabmethode die zuverlässigste sein und die exaktesten Resultate geben, zumal da man die Versuchsbedingungen leicht so wählen kann, daß nur ganz geringe  $\zeta$ -Potentiale auftreten, welche die Genauigkeit des Resultates nur wenig beeinflussen können.

---