© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

III.

Ueber die elektromotorische Kraft der aus Zink, Schwefelsäure und Platin resp. Kupfer, Silber, Gold und Kohle gebildeten galvanischen Combinationen.

Von **Carl Fromme.**

Hierzu Tafel II und III.

1. In den Berichten der Wiener Academie sowie in Wied. Ann. hat Hr. F. Exner in den letzten Jahren eine gröſsere Reihe mit dem Elektrometer ausgeführter elektrischer Messungen veröffentlicht, deren Resultate nach der Ansicht ihres Verfassers groſsentheils der Contacttheorie zuwider laufen, dagegen durch die chemische Theorie der Elektricitätserregung die ungezwungenste Erklärung finden, die letztere somit als die allein richtige Theorie hinstellen.

Man kann über die Deutung, welche die Versuchsresultate Exner's zulassen, verschiedener Ansicht sein, obwohl ich kaum glaube, daſs eine gröſsere Zahl der Fachgenossen geneigt sein wird, seinen weitgehenden Folgerungen zuzustimmen.

Diese Folgerungen stützen sich aber auf Versuche, und die Versuche Exner's sind es vor allen Dingen, welche meiner Ansicht nach einer genauen Prüfung unterzogen werden müssen, ehe man die Berechtigung oder Nichtberechtigung der aus ihnen gezogenen Schlüsse discutiren kann.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Diese Ansicht drängte sich mir zuerst auf, als ich die Abhandlung über die „Theorie der inconstanten galvanischen Elemente“ *) las.

In derselben entwickelt Hr. Exner aus dem Satze, dafs die Polarisation nur in der *Wiedervereinigung* ausgeschiedener Ionen ihren Grund hat, den weiteren, dafs in den Elementen, welche aus Zn, verd. Schwefelsäure und Pt, resp. Cu, Ag, Au, Kohle bestehen — in welchen Elementen sich der gleiche chemische Procefs abspielt —, weil da eben eine Wiedervereinigung des die Verbindung mit dem Zn eingegangenen O mit dem H nicht möglich ist, auch eine Polarisation thatsächlich nicht existiren könne. Es sei lediglich die convective Wirkung des in der Flüssigkeit enthaltenen O der Luft, welche die elektromotorische Kraft eines solchen Elements im Anfange der Schliefsung gröfser, als später erscheinen lasse. Benutze man Ofreies Wasser, so besitze die elektromotorische Kraft dieser Elemente sofort einen constanten kleinsten Werth, welcher erstens nicht von der Stromstärke abhängig und zweitens für alle oben bezeichneten Elemente der gleiche sein müsse.

Diese elektromotorische Kraft lasse sich aber auch im Voraus berechnen, sie sei nach der chemischen Theorie gegeben durch die Wärmetönung der chemischen Processe; diese hat aber bei allen oben genannten Elementen zu der im Daniell'schen Element das Verhältnifs 0,732 **).

Hr. Exner unterwirft diese Behauptungen nun einer Prüfung durch's Experiment und findet in der That für das Smee'sche Element (Zn und Pt) zunächst den Werth 1,15 Daniell, welcher den theoretischen übertrifft. Derselbe geht aber auf den theoretischen herunter, sobald das Element kurze Zeit ohne äufseren Widerstand geschlossen gewesen

---

*) Exner, Wien. Ber. LXXX (1879); Wied. Ann. X, S. 265—284 (1880).

**) J. Thomsen berechnet in seiner neuesten Publication (Wied. Ann. XI, S. 261 [1880]) die chemische Energie des Zn-H_2SO_4-Pt-Elementes auf die des Daniell's als Einheit bezogen zu 0,75.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

war, aus dem einfachen Grunde, weil der gelöste O durch den elektrolytisch entwickelten H bald reducirt wurde. Die beobachteten Werthe sind fast durchgängig genau 0,731 Dan., weichen also von dem berechneten nur um $^1/_{1000}$ Dan. ab.

Gleicherweise giebt ein Volta'sches Element (Zn und Cu) vor der Schliefsung eine elektromotorische Kraft von 0,827 Dan., dieselbe geht aber nach kurzem Schlufs ebenfalls genau auf 0,731 Dan. herunter.

Dafs Au, Ag, Kohle, an die Stelle des Pt oder Cu gebracht, den gleichen Werth der elektromotorischen Kraft ergeben, wird durch Versuche nicht belegt. Da dasselbe jedoch behauptet wird, so wird man annehmen müssen, dafs auch hierfür beweisende Versuchsresultate erhalten worden sind.

Wenn nun auch die dritte Decimale in den von Exner angegebenen elektromotorischen Kräften gar keine Bedeutung hat — weil bei der geringen Empfindlichkeit seines Elektrometers die Beobachtungsfehler sich schon in den hundertstel Daniell bemerkbar machen müssen —, so bleibt doch die Uebereinstimmung zwischen den für das Smee'sche und das Volta'sche Element einerseits und zwischen diesen und dem berechneten theoretischen Werth andererseits noch grofs genug.

Verschiedene Bedenken gegen die Exner'schen Versuche sowie der Umstand, dafs ich im letzten Frühjahr mit galvanometrischen und elektrometrischen Untersuchungen über Polarisationserscheinungen in Chromsäure und Salpetersäure beschäftigt war, veranlafsten mich, im Anschlufs an dieselben eine Reihe von Versuchen über die elektromotorische Kraft der Combinationen eines Metalls mit Zn und verd. H_2SO_4 anzustellen, Versuche, die eine über das ursprünglich gestellte Ziel hinausgehende Ausdehnung gewannen und deren Veröffentlichung sich in Folge meiner Uebersiedelung von Göttingen nach Giefsen noch um ein Weiteres verzögert hat.

Vorausschickend bemerke ich, dafs die Abhandlung von Hrn. Beetz *), welche ebenfalls durch die Exner'schen Versuche veranlafst wurde, zu einer Zeit (Juli) erschien, da

*) Beetz, Wied. Ann. X, S. 348—371 (1880).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

meine diesbezüglichen Versuche schon abgeschlossen waren. Nur die Versuche über den Einflufs der Concentration der H_2SO_4 datiren vom Ende Juli und Anfang August.

2. Benutzt wurde ein Kirchhoff'sches Quadrantenelektrometer von Desaga. Die Ablenkungen desselben wurden mit Fernrohr und Skala beobachtet und waren theilweise den Potentialdifferenzen proportional anzunehmen, theils nicht, in welchem Falle eine Graduirung den Messungen vorherging. Die elektromotorischen Kräfte wurden mit der eines Daniell verglichen, welcher 5procentige $ZnSO_4$-Lösung und 11,5procentige $CuSO_4$-Lösung enthielt.

Ein cylindrischer Znstab und ein eben solcher Custab befanden sich in Glasröhren, die am einen Ende capillar ausgezogen und resp. mit der $ZnSO_4$- und der $CuSO_4$-Lösung gefüllt waren. Die Röhren wurden durch den Verschlufskork eines Becherglases gesteckt, so dafs sie mit ihren capillaren Enden in die in diesem enthaltene $ZnSO_4$-Lösung tauchten. Endlich wurde der Zutritt von Luft zu den Flüssigkeiten des so zusammengestellten Elements durch Auftragen von Siegellack gehindert. An den Zn- und den Custab waren Cudrähte angelöthet.

Die Verbindung einer galvanischen Combination mit dem Elektrometer geschah vermittelst mit Quecksilber gefüllter Paraffinnäpfchen, in welchen die von den Quadranten des Elektrometers kommenden Kupferdrähte ein für allemal befestigt waren. Durch einen isolirenden Commutator konnte die Verbindung der Pole mit den Quadranten gewechselt werden.

Untersucht wurden in ihrer Combination mit Zn und stark verdünnter H_2SO_4 : Pt, Au, Ag, Cu und Gaskohle.

Ich will nun zuerst mittheilen, zu welchen Resultaten ich durch die Untersuchung dieser Elemente im offenen Zustande geführt bin, sodann über Versuche berichten, die elektromotorische Kraft der Elemente, *während* sie geschlossen sind, zu messen und endlich will ich den Einflufs, welchen die Concentration der das Pt, Au, Ag oder Cu umgebenden H_2SO_4 auf die elektromotorische Kraft der geöffneten Elemente aus-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

übt, klar zu stellen suchen. In einem Anhang werden Versuche über die Abhängigkeit mitgetheilt werden, in welcher die zwischen Salpetersäure und Pt (Au) auftretende elektromotorische Kraft von der Concentration dieser Säure steht.

3. Die zuerst zu erwähnenden Versuche zerfallen in zwei Gruppen. Entweder nämlich befanden sich das Zn und das mit diesem combinirte Metall in getrennten Gefäfsen, die durch einen capillar ausgezogenen, mit verdünnter Säure gefüllten Heber mit einander communicirten, oder die beiden Metalle befanden sich in dem gleichen Gefäfs.

Au, Ag und Cu wurden nur in Drahtform, Pt als Draht *) und als dünnes Blech, Kohle in kleinen Stäbchen von 1 Quadratcentimeter Querschnitt benutzt. Das Zn war immer amalgamirt und hatte die Form eines Cylinders von etwa 40 mm Durchmesser und 60 mm Höhe.

Es ergaben sich für den ersten Fall als Mittel aus allen Beobachtungen, bei welchen sowohl die Füllungen der Gefäfse als auch mehrere Individuen desselben Körpers — bei Pt z. B. 3 Drähte und 2 Bleche — wechselten, folgende Werthe:

	Zn, verd. H_2SO_4 und				
	Pt	Au	Kohle	Ag	Cu
Elektrom. Kraft in Daniells:	1,507.	1,435.	1,374.	1,214.	0,977.

Den Werth 1,507 bei der Combination von Zn mit Pt erhält man jedoch nur, wenn das Pt sehr sorgfältig gereinigt war, und ich habe mich überzeugt, dafs das beste und zugleich einfachste Mittel, mit grofser Regelmäfsigkeit diesen Zustand des Pt herbeizuführen, darin besteht, dasselbe in der Alkoholflamme gehörig zu glühen. Das gleiche Mittel habe ich bei Au angewandt, und dann sehr constante elektromotorische Kräfte erhalten.

Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so erhält man immer zu kleine Werthe.

---

*) Die Metalle sind gröfstentheils aus der Fabrik von Dr. Schuchard als chemisch rein bezogen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Exner bekommt für die elektromotorische Kraft eines noch nicht geschlossenen Smee'schen Elements, dessen Metalle sich in getrennten Gefäfsen befanden, den Werth 1,15 Daniell. Ich vermuthe, dafs dieser kleine Werth seinen Grund in nicht genügend reiner — die Verunreinigung kann in einem Gehalt von Wasserstoff bestehen — Beschaffenheit der Platinoberfläche hat.

Mit dem Werthe 1,52 Dan., den Hr. Beetz (a. a. O.) als Mittel aus vier Versuchen giebt, steht dagegen der meinige in guter Uebereinstimmung.

Gleicherweise harmonirt der oben für Cu gefundene Werth 0,977 Dan. mit dem von Hrn. Beetz zu 0,98 angegebenen, während Hr. Exner, sowie ich es auffasse, nur 0,827 Dan. findet.

Die elektromotorische Kraft des von Exner nicht untersuchten Zn-Ag Elements findet Beetz zu 1,23 Dan., oben ist sie zu 1,214 angegeben. Auch der für Kohle gefundene Werth ist in Uebereinstimmung mit früheren Messungen von Beetz*).

Nach der Theorie von Exner sollten je nach der Menge des gelösten O diese elektromotorischen Kräfte zwischen den Grenzen 0,732 bis 2,15 Dan. schwanken. Im Widerspruch damit ergeben aber meine Beobachtungen, dafs bei einem jeden einzelnen Metall immer der gleiche Werth gefunden wird, obwohl die gelöste Sauerstoffmenge von Beobachtung zu Beobachtung gewifs variabel gewesen ist, dafs dagegen die elektromotorischen Kräfte der verschiedenen Metalle durchaus verschieden sind und Werthe zwischen 0,977 und 1,507 Dan. aufweisen.

4. Die zweite Versuchsanordnung, bei welcher die beiden Metalle der Combination sich in dem gleichen Gefäfs befanden, hat stets sehr nahe die gleichen Werthe wie oben geliefert bei Kohle, Ag und Cu, dagegen stets kleinere Werthe bei Au und Pt. Man könnte als Grund dieser Abnahme

---

*) Beetz, Wied. Ann. V, S. 10 (1878).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

einen geringen Gehalt der H_2SO_4 an $ZnSO_4$ vermuthen. Ich habe in die H_2SO_4 eines frisch gefüllten Elements direct etwas $ZnSO_4$-Lösung eingegossen und gesehen, dafs freilich die elektromotorische Kraft abnimmt, aber doch verhältnifsmäfsig nur unbedeutend. Läfst man dagegen ohne directes Zuthun von $ZnSO_4$ das Element einige Zeit stehen, so erhält man dann erheblich kleinere Werthe der elektromotorischen Kraft von Pt und Au.

Der Grund hierfür liegt also offenbar nicht oder nur zum kleinsten Theil in der Anwesenheit von $ZnSO_4$ in der H_2SO_4, sondern vielmehr in der ebenfalls durch die Auflösung des Zn veranlafsten Entwicklung von H in der H_2SO_4.

„War nämlich eine *genügende* Menge H elektrolytisch in der Flüssigkeit entwickelt worden — wobei aber nicht das zu prüfende Pt als Elektrode diente —, so sank die elektromotorische Kraft des Smee'schen Elements auf einen kleinsten Werth, der sich im Mittel zu

— 0,708 Dan. —

bestimmte."

„Den gleichen Werth erhielt man aber auch, ohne dafs H von Aufsen in die H_2SO_4 eingeführt oder elektrolytisch in derselben entwickelt war, wenn nur das Zn sich genügend lange Zeit in der H_2SO_4 befunden hatte." Doch ist eine wesentliche Bedingung für das Eintreten dieses Minimalwerths auch die, dafs das zu prüfende Pt nicht eine im Vergleich zum Volumen der Flüssigkeit zu grofse Oberfläche besitzt.

Die elektromotorische Kraft von Zn-Au sinkt bei Weitem nicht so tief, als die von Zn-Pt; den kleinsten Grenzwerth, der auch hier jedenfalls eintritt, habe ich nicht genauer bestimmt. Doch scheint er noch ziemlich gröfser als 1 Dan. zu sein.

Bringt man ein frisch geglühtes Pt in mit H gesättigte H_2SO_4, so beobachtet man augenblicklich eine elektromotorische Kraft von 0,708 Dan. Ist dagegen das Pt nicht frisch gereinigt, so sinkt die elektromotorische Kraft langsam, um erst nach längerer Zeit oder gar nicht den obigen Werth zu

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

erreichen *). Die gleiche langsame Abnahme beobachtet man auch bei nicht frisch gereinigtem Gold.

Aus diesen Versuchen ziehe ich den Schlufs, dafs Pt auf in der H_2SO_4 gelösten H stark, Au viel weniger, und Kohle, Ag und Cu wahrscheinlich gar nicht einwirken. Von Pt ist diefs längst bekannt, man nimmt allgemein an, dafs Pt auf H wirkt, indem es ihn auf sich verdichtet. Der Vorgang der Verdichtung vollzieht sich nach meinen Versuchen bei frisch gereinigter Oberfläche des Pt aufserordentlich rasch. Dafs Au mit einer ähnlichen, jedoch minder starken Kraft begabt sei, ist meines Wissens nicht constatirt **); dafs sie aber bei gewissen Kohlestücken ganz fehlt, ist auch von Beetz ***) beobachtet worden.

Wie oben schon bemerkt, tritt der Minimalwerth von 0,708 Dan. nicht bei jeder beliebigen Oberfläche des eingetauchten Pt ein : Je kleiner die Oberfläche, desto sicherer kann man sein, den Minimalwerth zu erreichen. Hieraus geht hervor, dafs die elektromotorische Kraft des mit H bedeckten Pt von der Dichtigkeit dieser Bedeckung abhängt †). Besitzt die elektromotorische Kraft der Combination Zn-Pt den Werth 0,708 Dan., so hat das Pt die gröfstmögliche Menge H verdichtet.

Eine noch dichtere Bedeckung ist nur durch elektrolytische

---

*) Wahrscheinlich wird durch Glühen die Erreichung des Grenzwerths auch mehr beschleunigt, als durch andere Reinigungsmethoden, denn Beetz (Wied. Ann. X, S. 360) giebt an, dafs bei seinen — nicht geglühten — Platindrähten erst nach 10′ ein constanter Werth eingetreten sei.

**) In seiner vor Kurzem erschienenen Inauguraldissertation (Berlin 1880) schliefst Hr. Schulze-Berge aus Condensatorversuchen, dafs zwei in Luft befindliche vergoldete Messingplatten, von denen die eine längere Zeit einem Wasserstoffstrom ausgesetzt gewesen war, eine kaum merkliche Potentialdifferenz aufweisen. Im gleichen Falle wurde bei Platinplatten eine Maximalspannung von 0,214 Dan. beobachtet.

***) Beetz, Wied. Ann. V, S. 10 (1878).

†) Das Gleiche hat Macaluso (Ber. sächs. Ges. d. Wiss. Mathem.-Phys. Cl. 25. Band, 1873, S. 313) von der durch Verdichtung von Cl auf Pt in Salzsäure entstehenden elektromotorischen Kraft gefunden.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Entwicklung von H am Pt möglich, wie wir gleich sehen werden, es sinkt aber mit dem Aufhören der Elektrolyse die Dichtigkeit des H sehr bald wieder auf das eben bezeichnete Maximum. Bei demselben ist die elektromotorische Kraft des mit H bedeckten Pt gegen reines Pt in Schwefelsäure 1,507 — 0,708 Dan. = 0,8 Dan., welcher Werth mit den von Anderen ermittelten übereinstimmt *).

5. Es wurden weiter Versuche auf die von Hrn. Exner benutzte Methode angestellt : Das Element wurde eine Zeit lang ohne Widerstand geschlossen und nach Unterbrechung des Stromes sofort seine elektromotorische Kraft gemessen.

Ich verband zu dem Zweck die oben genannten zwei Quecksilbernäpfchen, von denen das eine und damit das eine Quadrantenpaar mit der Erdleitung communicirte, durch einen kurzen dicken Kupferdraht, welcher durch eine bis zum Fernrohr gehende Schnur gehoben werden konnte.

Berührte der Bügel also das Quecksilber der Näpfe, so war das Element ohne äufseren Widerstand geschlossen und die Nadel des Elektrometers befand sich zugleich in der Ruhelage. Wurde der Bügel hoch gezogen, so gab die dann erfolgende Ablenkung des Elektrometers die elektromotorische Kraft des nun polarisirten geöffneten Elements.

Die Wasserstoffentwicklung war eine sehr lebhafte, da die beiden Metalle sich in dem gleichen Gefäfs befanden.

Bei den folgenden Versuchen hatte das Zn bereits 12 Stunden in dem angesäuerten Wasser gestanden, deshalb hat die Combination Zn-Pt auch vor Schliefsung des Stroms eine elektromotorische Kraft von nur 0,7 Dan. Die Versuchsreihe mit Kohle ist bei einer gröfseren Empfindlichkeit des Elektrometers als die übrigen angestellt.

---

*) Beetz, Wied. Ann. X, S. 360 u. 363 (1880).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

	Vor Strom-schlufs.	10″	20″	30″	40″	60″	80″	100″	Moment in Luft.
		nach Unterbrechung des Stroms.							
Pt-Draht	sc 35,5 (0,710 D.)		33,2		33,6	33,9			
Pt-Draht	sc 35,0 (0,700 D.)		33,3		34,0				
Pt-Draht	sc 34,5 (0,690 D.)		33,0	33,2	33,3		33,4		
Au-Draht	sc 68,8 (1,376 D.)		24,8	25,6	26,2	28,0	29,5	30,5	40,0
Ag-Draht	sc 58,4 (1,168 D.)		38,7	42,0	43,8	46,4			
Cu-Draht	sc 49,0 (0,980 D.)	19,0	33,5		43,5	Moment in Luft. 47,0			
Kohle	sc 114,0 (1,380 D.)		29,5	34,0	37,0	46,5			

Ich füge dieser Tabelle noch hinzu, dafs mit der Aufhebung des Bügels die Nadel des Elektrometers bei Pt über die definitive Einstellung hinaus schwang — der erste Ausschlag erfolgte nach 7″ und betrug 36—37 sc — und nach wenigen kleinen Schwingungen sich sehr bald nahe constant einstellte.

Bei Au, Ag und Kohle dagegen kehrte die Nadel nach einem ersten Ausschlage nur ganz wenig zurück, um sofort ihren Weg nach zunehmender Ablenkung fortzusetzen; endlich bei Cu beobachtete man eine continuirliche Bewegung nach zunehmender Ablenkung.

Demnach ist die elektromotorische Kraft des Zn-Pt-Elements entweder im geschlossenen Zustande von der im geöffneten wenig verschieden, d. h. die Polarisation ist, wenn man von der vor der Schliefsung des Stroms beobachteten

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

elektromotorischen Kraft von 0,7 Dan. ausgeht, klein, oder aber die elektromotorische Kraft wächst in den ersten Momenten nach Unterbrechung des Stroms sehr stark an, d. h. die Polarisation verschwindet rasch.

Dagegen kann aus dem Verhalten der Kohle, des Au, Ag und Cu geschlossen werden, dafs ihre elektromotorische Kraft im geschlossenen Element klein ist im Vergleich zu derjenigen, welche sie einige Zeit nach Oeffnung des Stroms wieder annehmen.

Die Zunahme der elektromotorischen Kraft nach Oeffnung des Stroms ist am stärksten beim Cu, das schon nach einer Minute nahezu die vor der Schliefsung beobachtete Kraft zeigt, etwas langsamer verschwindet die Polarisation bei Ag und sehr allmählich bei Au und Kohle.

Bei allen ist auf das Verschwinden der Polarisation ein kurzes Ausheben an die Luft von Einflufs, bei Pt ist derselbe aber äufserst gering : sobald sich nur genügend H in der H_2SO_4 befindet, bleibt die elektromotorische Kraft des Zn-Pt-Elements sehr nahe bei 0,7 Dan. stehen.

Aus den obigen Versuchen mufste ich aber die Ueberzeugung gewinnen, dafs eine genaue Messung von Polarisationsgröfsen nach der benutzten Methode unmöglich ist, wenn man sich nicht eines aufserordentlich leicht beweglichen und wenig gedämpften Elektrometers bedient, dessen erster Ausschlag dann zu beobachten wäre. Das meinige erfüllte bei aller sonstigen Exactheit, mit der es arbeitete, diese Voraussetzung nicht, da man bei dem Zn-Cu-Element z. B. gar nicht zu entscheiden vermag, was als elektromotorische Kraft im geschlossenen Zustande zu betrachten ist?

Ich sah mich deshalb nach einer Methode um, die es mir ermöglichte, die elektromotorische Kraft zu messen, *während* das Element geschlossen ist, und ich fand auch bald eine solche, die indefs, wie ich hinterher aus der Mittheilung von Hrn. Beetz ersah, nicht neu ist, sondern schon 1875 von Fuchs *) angegeben und auch von Beetz neuerdings benutzt wurde.

---

*) Fuchs, Pogg. Ann. CLVI (1875).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

6. In einem weiten Glasgefäfs A steht ein Zncylinder und aufserhalb desselben das zu prüfende Metall. An der dem letzteren zunächst liegenden Seite und in der Geraden, welche Zn und Metall verbindet, steht Gefäfs A durch einen capillar ausgezogenen Heber mit einem zweiten Gefäfs B in Verbindung, in welchem sich gleichfalls ein Zncylinder befindet. Gefäfse und Heber sind mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Die beiden Metalle des Gefäfses A, z. B. Zn und Pt, können durch einen Rheostaten zum Stromkreise geschlossen werden. Das Pt ist dabei mit der Erde und einem Quadrantenpaar, der Zncylinder des Gefäfses B aber mit dem anderen Quadrantenpaar des Elektrometers verbunden.

Man mifst hier die Potentialdifferenz zwischen dem im Gefäfse A befindlichen Pt resp. Cu u. s. w. und dem im Gefäfs B befindlichen Zn, und man hat es nun in der Hand, dieselbe während ein Strom im Gefäfs A circulirt und bei beliebiger Intensität desselben zu bestimmen.

Ich habe diese Methode zunächst auf folgende Weise geprüft.

In dem Gefäfs A stand Zn und Pt. Es wurde nun aber das *Zn* mit der Erde verbunden, und auf der Seite des *Zn* die Heberverbindung mit dem Gefäfs B hergestellt, in welchem sich ein Cudraht befand, der mit einem Quadrantenpaar des Elektrometers in Verbindung war.

Hier wurde also die Potentialdifferenz zwischen dem im Gefäfs A befindlichen Zn und dem im Gefäfs B befindlichen Cu gemessen. Sie ergab sich zu 0,98 Dan.

Wurden nun Zn und Pt des Gefäfses A leitend mit einander verbunden, so mufste trotz des nun Gefäfs A durchlaufenden Stroms die Ablenkung des Elektrometers die gleiche bleiben, wenn erstens die Methode richtig war und wenn zweitens das Zn sich nicht polarisirte.

Die Ablenkung nahm aber bei Schliefsung des Stroms ab, desto mehr, je kleiner der Widerstand im Rheostaten war, aber auch um so mehr, mit je kleinerer Fläche das Zn in die H_2SO_4 eintauchte.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Bot man dem Strome eine sehr grofse Znfläche dar, so blieb die Ablenkung auch beim kleinsten Widerstand constant, tauchte aber ein dünner Znstab nur wenig in die H_2SO_4 ein, so fiel die elektromotorische Kraft des Zn-Cu-Elements um 0,22 Dan. im Maximum.

Hieraus folgt aber, dafs die beobachtete Abnahme der Ablenkung nur durch die Sauerstoffpolarisation des Zn hervorgerufen *) und dafs die beschriebene Methode vollkommen einwurfsfrei ist.

Bei den im Folgenden mitzutheilenden Versuchen verfuhr man nun folgendermafsen.

Die beiden Gefäfse wurden frisch gefüllt, die Zncylinder und das in seiner Combination mit Zn zu prüfende Metall eingesetzt. Es wurde dann zuerst die elektromotorische Kraft zwischen demselben und dem Zn des Gefäfses B gemessen, während durch das Gefäfs A kein Strom ging, dann wurden die beiden Metalle des Gefäfses A leitend verbunden, wobei in dem eingeschalteten Siemens'schen Rheostaten der Widerstand succ. von 0 auf 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 4000 und 9000 gesteigert wurde. Bei jedem Widerstande wurde die Ablenkung des Elektrometers beobachtet, endlich wurde der Strom unterbrochen und noch eine Zeit lang die Ablenkung des Elektrometers verfolgt. Die Bestimmung der Ruhelage, die bei diesen Versuchen aufserordentlich constant blieb, brauchte nur am Anfang und am Ende einer Beobachtungsreihe zu geschehen.

In der Curventafel (Taf. II, Fig. 1) habe ich von einigen Beobachtungsreihen die Rheostatenwiderstände von 0 bis 2000 als Abscissen, die dabei beobachteten elektromotorischen Kräfte, in Skalentheilen ausgedrückt, als Ordinaten eingetragen. Ich gebe deshalb in der folgenden Tabelle nur die elektromotorische Kraft vor Schliefsung des Stroms, die bei $W = 0$, bei den beiden gröfsten benutzten Widerständen, sowie die, welche

*) Wird der Strom unterbrochen, so verschwindet diese Abnahme der Ablenkung, d. h. die Opolarisation des Zn augenblicklich.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

sich 20″ und 40″ nach der diesen folgenden Oeffnung des Stroms ergab, in Daniells ausgedrückt an.

Die beiden durch einen Strich getrennten Beobachtungsreihen sind an verschiedenen Tagen bei verschiedener Empfindlichkeit des Elektrometers angestellt. Während einer jeden der beiden Beobachtungsreihen wurde die verdünnte Schwefelsäure der Gefäfse nicht erneuert.

Pt_3, Pt_4 und Pt_5 waren in Glasröhren eingeschmolzene Drähtchen, Pt_1 und Pt_2 waren ebenfalls in Drahtform, aber nicht eingeschmolzen, Pt_6 war ein Blech.

Zn und	Eingetauchte Oberfläche □ mm	W = ∞	W = 0	W = 500	W = 2000	W = 4000	W = ∞ 20″ nach Oeffnung	W = ∞ 40″ nach Oeffnung
Pt_1	90	1,515	0,175	—	0,673	—	0,854	0,868
Pt_2	110	1,434	0,183	—	0,664	—	0,844	0,858
Au	110	1,423	0,064	—	0,273	0,395	0,807	0,971
Cu_1	100	0,990	0,071	—	0,344	0,402	0,967	0,981
Kohle	—	1,362	0,169	0,586	—	—	0,638	0,660

Zn und	Eingetauchte Oberfläche □ mm	W = ∞	W = 0	W = 500	W = 2000	W = 9000	W = ∞ 20″ nach Oeffnung	W = ∞ 40″ nach Oeffnung
Pt_3	9	1,526	0,100	—	0,584	0,654	0,775	0,789
Pt_4	37	1,475	0,153	—	0,650	0,698	0,822	0,840
Pt_5	1	1,397	0,025	—	0,253	0,394	0,801	0,851
Pt_6	4500	1,483	0,395	—	0,772	0,817	0,830	0,833
Cu_2	40	0,982	0,035	—	0,268	0,378	0,951	0,961
Ag	110	1,218	0,163	—	0,514	0,682	0,989	1,047

Wurde bei diesen Versuchen der Strom mit W = 0 hergestellt, so beobachtete man eine längere Zeit anhaltende Abnahme der elektromotorischen Kraft nur bei dem Platinblech und der Kohle.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Bei Vergröſserung des Widerstandes dagegen stieg die elektromotorische Kraft nur bei der Kohle einige Zeit an, bei dieser aber auch so lange, daſs der Eintritt eines ganz constanten Werths nicht abgewartet werden konnte. Um der Beobachtungsreihe mit Kohle also keine zu groſse zeitliche Ausdehnung zu geben, wurde bei $W = 500$ abgebrochen.

Das sehr langsame Verschwinden einer H-polarisation bei Kohle ist aber schon im 5. Abschnitt constatirt worden.

7. Betrachten wir nun zuerst die vor Schlieſsung des Stromes beobachteten elektromotorischen Kräfte, so zeigen sich die Werthe für Au, Ag, Cu und Kohle in Uebereinstimmung mit den im 3. Abschnitt gegebenen Mittelwerthen. Desgleichen weichen die für Pt_1 und Pt_3 gefundenen Werthe nicht zu viel im Sinne einer Zunahme von dem Mittelwerthe ab. Dagegen ist die elektromotorische Kraft des Pt_2 sowie namentlich die des Pt_5 mit der minimalen Oberfläche von 1 Quadratmillimeter bedeutend zu klein als eine Folge des Hgehaltes, den die H_2SO_4 durch die vorhergegangenen Beobachtungen mit Pt_1 resp. Pt_3 nun besitzt, während hingegen bei dem Ptblech (Pt_5) der vorhandene H nicht hinreichte, um eine bedeutendere Abnahme der elektromotorischen Kraft zu verursachen.

Es hängt also die elektromotorische Kraft der Hpolarisation des Pt von der Dichtigkeit seiner Bedeckung mit H ab, wie schon im 4. Abschnitt geschlossen wurde.

Das Gleiche gilt auch für die Polarisation, welche durch elektrolytisch am Pt entwickelten H erzeugt wird, wie die Betrachtung der bei geschlossenem Strome gemessenen elektromotorischen Kräfte lehrt: Bei jedem beliebigen Widerstande ist die elektromotorische Kraft des Zn-Pt-Elements um so kleiner, je kleiner die Oberfläche des Pt ist. Oeffnet man aber den Strom, so beobachtet man augenblicklich fast gleiche Werthe der elektromotorischen Kraft bei groſser und kleiner Oberfläche.

Die bei den früheren Versuchen (5. Abschnitt) gebliebene Alternative ist also dahin entschieden, daſs die elektromoto-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

rische Kraft eines Zn-Pt-Elements im geschlossenen Zustande kleiner ist, als im geöffneten, aber nach Oeffnung des Stroms sehr schnell wächst. Nach der Theorie und den Versuchen von Exner sollte aber die elektromotorische Kraft, nachdem sie, wie bei den Versuchen des 5. Abschnitts, auf etwa 0,7 Dan. gesunken war — in Folge Beseitigung gelösten Sauerstoffs, wie Exner meint, in Folge Condensation von Wasserstoff, wie ich behaupte — auf diesem Werthe constant sein. Man sieht jedoch, dafs sie noch unter 0,7 Dan. sinkt, sobald man nur, während der Strom geschlossen ist, und nicht wie Exner that, nach Oeffnung desselben beobachtet.

Wenn für das Zn-Pt-Element die Differenz zwischen der elektromotorischen Kraft im geöffneten Zustand — für welche wir den früheren Mittelwerth 1,507 annehmen wollen — und im geschlossenen Zustand bei $W = 0$ gebildet wird, so erhält man für das Ptblech 1,112, für Pt_3 1,407 und für Pt_5 1,482. Diese Zahlen geben die elektromotorische Kraft der Hpolarisation des Pt bei $W = 0$ an, sind aber keineswegs, wie die Betrachtung der Curven ergiebt, die Maximalwerthe derselben.

Der bei dem Blech gefundene Werth stimmt mit dem bis dahin für das Maximum der Polarisation allgemein angenommenen Werthe 2,3 Dan. insoweit überein, als er nahe gleich der Hälfte desselben ist, die beiden anderen übertreffen diesen bedeutend.

Nun ist aber hervorzuheben, dafs die früheren Messungen dieser Polarisationsgröfse nur mit gröfseren Platinflächen angestellt sind, mit Ausnahme einer einzigen Beobachtung von Buff*), bei welcher nicht ganz 0,1 mm dicke und 25 mm lange Drähte als Elektroden dienten. Diese Beobachtung, welche zudem *während* des Durchgangs des polarisirenden Stroms geschah, hat aber auch den alle übrigen weit übertreffenden Werth von 1,95 Bunsen oder etwa 3,4 Dan. für die H-O-Polarisation des Pt geliefert. Die Hälfte hiervon, 1,7 Dan., übersteigt sogar den von mir gefundenen gröfsten

*) Buff, Pogg. Ann. CXXX, S. 342 (1867).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Werth. Hierzu sind in der neuesten Zeit Beobachtungen von Exner*) mit Wollaston'schen Spitzen getreten. Dieselben führten wieder nur zu einem Maximalwerthe der H-O-Polarisation von 2,03 Dan., sie unterscheiden sich aber auch insofern wesentlich von der Buff'schen, als die Bestimmung der Polarisation *nach der Oeffnung* des polarisirenden Stromes geschah.

Diese Erwägungen führen in Verbindung mit den obigen Beobachtungen zur Aufstellung folgender Sätze :

1) Die Frage nach dem Maximum der Hpolarisation des Pt ist noch als eine offene zu betrachten.
2) Das Maximum liegt höher, als man bisher angenommen hat.
3) Die Messung der Polarisation entweder bei geschlossenem Strom oder kurz nach der Oeffnung desselben führt wegen des schnellen Verschwindens der Polarisation nicht zu identischen Resultaten. Will man wirklich den Maximalwerth erhalten, so ist es unbedingt nöthig, die Polarisation während der Dauer des polarisirenden Stromes zu bestimmen.

In der folgenden Tabelle sind die Werthe der Hpolarisation, wie sie sich aus der vorhergehenden Tabelle für W = 0 und für die Zeit von 20 Minuten und 40 Minuten nach Unterbrechung des Stroms ergeben, zusammengestellt. Für Pt und Cu sind die Mittelwerthe eingesetzt.

	W = 0	20″ nach Oeffnung	40″ nach Oeffnung
Cu	0,93	0,02	0,01
Ag	1,08	0,23	0,17
Kohle	1,19	0,72	0,70
Pt	1,33	0,69	0,67
Au	1,36	0,61	0,45

*) Exner, Wied. Ann. V, S. 396 (1878).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Die elektromotorische Kraft Cu_H | Cu in verd. H_2SO_4 ist also am kleinsten, die von Au_H | Au am gröfsten, so lange der polarisirende Strom geschlossen ist. Die Polarisation des Au ist, wie die Vergleichung der Einzelwerthe in der vorhergehenden Tabelle zeigt, bei kleiner Stromintensität erheblich gröfser als die eines Ptdrahts gleicher Oberfläche. Zwischen Cu und Au stehen Ag, Kohle, Pt. Nach Oeffnung des Stroms bleibt die Reihenfolge die gleiche bis auf Au und Kohle, die ihre Plätze vertauschen. Die Hpolarisation der Kohle verschwindet also langsamer als die von Au.

Dafs Kohle, wenn sie als Elektrode in H_2SO_4 dient, eine sehr starke Polarisation annimmt, ist von Dufour *) schon bemerkt, und die Beobachtungen von Beetz **) haben diefs bestätigt. Das langsame Verschwinden der Polarisation hat Hr. Beetz ***) ebenfalls beobachtet †). Dagegen ist der bedeutende Werth von Au_H | Au meines Wissens noch nicht bemerkt worden.

Betrachten wir nun die mit grofser Regelmäfsigkeit verlaufenden Curven.

Aus den 3 für Pt und den 2 für Cu gezeichneten Curven geht hervor, dafs anfangs die Curve ein desto stärkeres Ansteigen zeigt, d. h. dafs die elektromotorische Kraft in um so gröfserem Verhältnifs mit zunehmendem Widerstand wächst, je gröfser die Oberfläche des Metalls ist. Weiter folgt aus den Werthen, welche das für gleichen Rheostatenwiderstand gebildete Verhältnifs der elektromotorischen Kraft

---

*) Dufour, Beibl. I, S. 573.

**) Beetz, Wied. Ann. V, S. 12 (1878).

***) Beetz, a. a. O. S. 13.

†) Macaluso (a. a. O. S. 365) findet, wenn an Kohle in Salzsäure längere Zeit H entwickelt war, die elektromotorische Kraft $Kohle_H$ | Kohle in Salzsäure zu 1,24 Dan. und 5 Minuten nach Unterbrechung des Stromes zu 0,74 Dan. Diese Zahlen weichen von den oben für die Hpolarisation in Schwefelsäure gefundenen nur wenig ab.

Die entsprechenden Werthe für Pt_H | Pt in Salzsäure giebt M. zu 0,94 und 0,68 Dan. an, sie entsprechen also ebenfalls nahe den oben bei einem Platinblech in Schwefelsäure gefundenen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

zweier Stücke desselben Metalls von verschieden grofser Oberfläche annimmt, dafs diese elektromotorischen Kräfte mit zunehmendem Widerstand mehr und mehr einander gleich werden.

Weitere Schlüsse aus diesen Beobachtungen möchte ich nicht ziehen; sie hätten werthvollere Resultate geliefert, wenn zugleich mit der elektromotorischen Kraft die Intensität des Stroms gemessen worden wäre. Bei der Aufmerksamkeit aber, welche das Elektrometer für sich in Anspruch nimmt, war es mir unmöglich, neben diesem noch einen strommessenden Apparat zu beobachten.

Leider ist es auch nicht gestattet, den Widerstand des Elements selbst bei den einzelnen Beobachtungsreihen als constant anzunehmen. Denn selbst wenn das untersuchte Metall sich immer in genau der gleichen Entfernung vom Zn befunden hätte, so wird doch der Widerstand der Flüssigkeit mit der Form und Gröfse des Metalls — in nicht bekannter Weise — veränderlich sein, nämlich mit abnehmender Oberfläche wachsen.

Sollten darum diese Verhältnisse durch die Curven eine annähernd richtige Darstellung finden, so müfste jede auf kleinere Oberfläche des Metalls sich beziehende Curve parallel der Abscissenaxe nach der Richtung wachsender Widerstände verschoben werden.

Denkt man sich diefs ausgeführt, so erscheinen die auf dasselbe Metall bezüglichen Curven sehr ähnlich.

Das obige Resultat jedoch, dafs bei gleichem Rheostatenwiderstand die elektromotorische Kraft mit der Kleinheit der Oberfläche abnimmt, also die Polarisation zunimmt*), tritt durch eine solche Verschiebung der Curven nur um so mehr hervor.

Die den verschiedenen Metallen angehörenden Curven sehen sich in ihrem allgemeinen Charakter ähnlich. Verschiedenheiten, welche sehr regelmäfsig und unverkennbar auftreten, ergeben sich folgendermafsen :

---

*) Einen Anspruch auf Neuheit erhebt dieser Satz selbstverständlich nur mit Bezug auf diejenigen der oben angegebenen Werthe der Polarisation, welche das bis dahin angenommene Maximum übertreffen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Man bilde wieder das Verhältnifs der elektromotorischen Kräfte für gleiche Rheostatenwiderstände, so findet man immer, dafs mit wachsendem Widerstand $\frac{Pt}{Au}$ zuerst zu- und später abnimmt, und dafs sich ganz ebenso auch $\frac{Pt}{Cu}$ und $\frac{Cu}{Au}$ verhalten.

Endlich sei noch bemerkt, dafs die auf das Zn-Pt-Element bezüglichen Curven eine zur Abscissenaxe parallele und im Abstand von etwa 0,7 Dan. von dieser verlaufende Asymptote besitzen müssen, falls die H_2SO_4 mit H gesättigt ist. Wegen der Gröfse des benutzten Gefäfses war diese Bedingung bei den vorhergehenden Versuchen aber schwer zu erfüllen.

8. Im 3. Abschnitt habe ich die Ansicht vertreten, dafs, wenn man Pt in Hhaltige H_2SO_4 bringt, der H sich auf dem Pt condensirt, wodurch dann die Potentialdifferenz zwischen Zn und Pt abnimmt.

Folgender Versuch scheint auf den ersten Blick mit dieser Ansicht wenig in Einklang zu stehen. Von zwei durch capillaren Heber verbundenen, mit H_2SO_4 gefüllten Gefäfsen wurde das eine, in welchem ein Zinkcylinder stand, mit H gesättigt, in das andere, H freie, wurde ein Ptdraht eingesetzt.

Nachdem die Potentialdifferenz Zn | Pt gemessen war (1,507 Dan.), wurde das Pt in das andere Gefäfs gebracht und wieder der Potentialunterschied bestimmt. Es fand sich sofort der Minimalwerth 0,7 Dan. Brachte ich darauf das Pt wieder in das Hfreie Gefäfs, so erhielt ich statt eines zwischen 1,5 und 0,7 Dan. liegenden Werths der elektromotorischen Kraft — wie ich eigentlich erwartet hatte — einen etwas über 1,5 liegenden.

So wuchs die Ablenkung in einem Versuch von 209,5 auf 213,7, in einem anderen von 198,5 auf 199,5, in einem dritten von 206,0 auf 209,2.

Gold aber verhielt sich entgegengesetzt. Es wurde in drei Fällen beobachtet :

im Hfreien Gefäfs die Ablenkung	86,2	87,6	185,9
„ Hhaltigen „ „ „	81,0	78,0	180,5
„ Hfreien „ „ „	84,1	83,6	181,3.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Die Drähte waren 1—3 Minuten in der Hhaltigen Säure geblieben.

Auf welche Weise die Zunahme bei Pt zu Stande kommt, vermag ich vorläufig nicht einzusehen. Bliebe die elektromotorische Kraft constant — was ja näherungsweise auch richtig ist —, so würde man folgendermaafsen erklären :

Das Pt condensirt in der Hhaltigen Flüssigkeit H, zwar jedenfalls nur in kleiner Menge, die aber doch genügt, die elektromotorische Kraft bis auf den Minimalwerth von 0,7 Dan. zu vermindern. Dieser condensirte H wird aber nicht tief in das Pt eindringen *).

Wird das Pt nun in das Hfreie Gefäfs gebracht, so condensirt es auf dem Wege durch die Luft hinreichend O, welcher, indem er sich mit dem H verbindet, die polarisirende Wirkung des letztern aufhebt.

Au verdichtet, wie schon gezeigt, ebenfalls etwas H, und es nimmt dadurch seine elektromotorische Kraft in Schwefelsäure ab. Zeigt Au, wenn es später wieder in Hfreie Schwefelsäure gebracht wird, noch einen Theil dieser Abnahme, so beweist das, dafs eine katalytische Kraft, wie sie das Pt besitzt, dem Au abgeht.

9. Bei den im 3. Abschnitt mitgetheilten Versuchen hatte ich zuweilen Werthe der elektromotorischen Kraft erhalten, die von der Mehrzahl zu bedeutend abzuweichen schienen, als dafs die Differenz aus Beobachtungsfehlern hätte erklärt werden können. Ich vermuthete deshalb den Grund in Concentrationsunterschieden der Schwefelsäure und habe, als sich diese Vermuthung bestätigte, den Einflufs der Concentration auf die elektromotorische Kraft der Combinationen Zn-Pt, Zn-Au, Zn-Ag und Zn-Cu durch ausgedehnte Reihen von Versuchen ermittelt.

Bei denselben befand sich in einem mit verd. Schwefel-

---

*) Dafs der in der Flüssigkeit gelöste H nicht in das Innere des Pt dringt, scheint auch daraus hervorzugehen, dafs mit dem Eintauchen des Pt die elektromotorische Kraft sofort einen constanten Werth annimmt (vgl. 4. Abschnitt).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

säure gefüllten Glase ein Zncylinder. Durch einen capillar ausgezogenen, ebenfalls mit verd. Säure gefüllten Heber communicirte dasselbe mit einem Gläschen, welches die zu prüfende Concentration enthielt. Das betreffende Metall tauchte in Drahtform in diese ein. Das Gläschen konnte ohne Berührung von Metall und Heber entfernt und durch ein anderes, eine andere Concentration enthaltendes ersetzt werden.

Die Gläschen waren mit Ausnahme der kurzen für die Beobachtung erforderlichen Zeit durch Glasstöpsel verschlossen.

In der Curventafel (Tf. III, Fig. 2) sind die Concentrationen als Abscissen, die elektromotorischen Kräfte in Daniells ausgedrückt als Ordinaten eingetragen.

Bei diesen Curven ist zunächst der steile Verlauf bei ganz kleinen Concentrationsgraden auffallend: Die minimalste Menge H_2SO_4 dem Wasser, welches das Pt, Au, Ag oder Cu umgiebt, zugesetzt, ändert die elektromotorische Kraft ganz erheblich, bei Pt und Au im Sinne einer Zunahme, bei Ag und Cu im Sinne einer Abnahme. Die äufserste Spitze eines dünnen konisch zulaufenden Glasstäbchens wurde in concentrirte Schwefelsäure getaucht und damit das Wasser des Gefäfses, welches beiläufig etwas mehr als $^1/_{20}$ Liter fafste, umgerührt. Dadurch änderte sich aber die elektromotorische Kraft

des	Zn-Pt	Elements	von	1,347	auf	1,508,
„	Zn-Au	„	„	1,300	„	1,452,
„	Zn-Ag	„	„	1,334	„	1,262,
„	Zn-Cu	„	„	1,095	„	1,016.

Bei dieser aufserordentlich verdünnten Schwefelsäure besitzt nun die elektromotorische Kraft des Pt und des Au bereits einen Maximalwerth, auf welchem sie bei weiterem Zusatz von H_2SO_4 zunächst stehen bleibt. Sie sinkt dann bis zu einem Minimum, steigt nochmals stark an — bei Pt fast bis zum ersten Maximum, bei Au über dieses hinaus — und nimmt bei sehr grofser Concentration nochmals ein wenig ab.

Diesem übereinstimmenden Verhalten des Pt und Au entgegen nimmt die elektromotorische Kraft von Cu und Ag anfangs stark ab. Die Abnahme hält beim Ag bis zur gröfsten

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Concentration an, bei Cu erreicht die elektromotorische Kraft mit einer Concentration von 60—70 einen kleinsten Werth und steigt darauf wieder etwas, ohne den der Concentration Null entsprechenden Werth zu erreichen.

Bezüglich der bei diesen Messungen erreichten Genauigkeit ist zu bemerken :

Ich begann mit der Prüfung des reinen Wassers, ging allmählich bis zur gröfsten Concentration und sodann in umgekehrter Reihenfolge zurück bis zum Wasser.

Trotz der Vorsicht, den Draht vor der Messung der elektromotorischen Kraft bei einer neuen Concentration mehrmals in dieser herumzuführen (vermittelst einiger Auf- und Niederbewegungen des Gläschens), ergab sich doch bei den mittleren und höheren Concentrationen häufig nicht die erwünschte Uebereinstimmung zwischen den zwei für jede Concentration erhaltenen Werthen.

Dieselbe war gut nur bei Ag und Cu, wenig zufriedenstellend dagegen bei Pt und Au.

Aus der Gesammtheit der Versuche geht aber hervor, dafs der Einflufs der Concentration ein recht complicirter ist. In der That hat man ja auch nach den Vorstellungen der Contacttheorie nicht nur den Contact des Metalls mit der Schwefelsäure variabler Concentration, sondern auch den Contact dieser mit der das Zn umgebenden Säure bei einer Erklärung der obigen Erscheinungen zu berücksichtigen.

Am einfachsten gestaltet sich der Einflufs der Concentration beim Ag. Doch scheint die starke Abnahme bei kleinen, die geringe bei mittleren, die viel stärkere wieder bei hohen Concentrationsgraden auch beim Ag auf ein Zusammenwirken wenigstens zweier Ursachen hinzuweisen.

10. Es sei mir schliefslich gestattet, auf die Theorie von Hrn. Exner sowie auf einige der oben gewonnenen Resultate nochmals zurückzukommen.

Aus der Eingangs der Arbeit gegebenen kurzen Schilderung dieser Theorie geht hervor, dafs irgend eins der untersuchten Elemente, auch ohne dafs es geschlossen worden ist,

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

im geöffneten Zustande eine elektromotorische Kraft von 0,732 Dan. zeigen müfste, wenn die Schwefelsäure keine Luft enthält.

Dieses experimentum crucis hat aber die Exner'sche Theorie noch nicht bestanden, der Versuch, welchen Hr. Exner anstellt, ist ein ganz anderer, denn statt, wie verlangt, nur die Luft aus der Schwefelsäure herauszuschaffen, hat Exner, indem er das Element schlofs, zwar die Luft (den O) heraus-, dafür aber H hereingeschafft. Dadurch verliert dieser Versuch seine Beweiskraft für Diejenigen, welche, sonstigen Thatsachen Rechnung tragend *), an der Ansicht festhalten, dafs durch Wasserstoffbedeckung das elektrische Verhalten des Platins sich ändert.

Gesetzt aber auch, man wollte hierüber hinwegsehen, gesetzt ferner, die Exner'sche Theorie vermöchte die sehr grofse Ungleichheit der elektromotorischen Kräfte der verschiedenen Elemente im nicht polarisirten Zustande zu erklären, so verlangt sie doch wenigstens, dafs alle Elemente, nachdem durch Hentwicklung der O beseitigt ist, die gleiche Kraft zeigen. Exner findet in der That eine solche Gleichheit bei Pt und Cu, während die Versuche von Beetz und mir sowohl die Ungleichheit dieser beiden Elemente, als auch noch verschiedener anderer beweisen. Wie und warum es Exner möglich war, Gleichheit der elektromotorischen Kräfte zu beobachten, erscheint nach den Ausführungen des 5. Abschnitts nicht schwer verständlich.

Den Werth, welchen Exner als den theoretischen bezeichnet, nämlich 0,732 Dan., habe ich beim Zn-Pt-Element nahezu (0,708) gefunden, wenn das Pt aus der Flüssigkeit soviel H verdichten konnte, als es überhaupt zu condensiren vermag. Wurde durch Elektrolyse H am Pt entwickelt, so sank die elektromotorische Kraft — im Widerspruch mit Exner's Theorie, nach welcher 0,732 Dan. der Minimalwerth für die elektromotorische Kraft aller untersuchten Elemente sein

*) Man vergleiche die schon erwähnte Dissertation von Schulze-Berge: Ueber die Elektricitätserregung beim Contact von Metallen und Gasen. — Beetz, Wied. Ann. X, S. 360 (1880).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

müfste — um ein Weiteres; wurde aber der Strom unterbrochen, so stieg sie sehr bald wieder bis zu dem obigen Werth.

Fast derselbe Werth ist auch von Exner und Beetz gefunden worden, als sie nach Unterbrechung des Stroms die Verbindung des Elements mit dem Elektrometer herstellten.

Macaluso hat aus seinen Beobachtungen, welche eine gröfsere elektromotorische Kraft des mit H bedeckten Pt ergaben, wenn derselbe am Pt elektrolytisch entwickelt, als wenn er in der umgebenden Salzsäure gelöst war und aus dieser vom Pt aufgenommen wurde, geschlossen, dafs der elektrolytisch entwickelte (elektrische) H sich in einem activen Zustand befinde und sich von dem gewöhnlichen (chemischen) unterscheide, wie das Ozon vom Sauerstoff. Doch soll der elektrische H kurze Zeit nach seiner Entwicklung in den Zustand des gewöhnlichen übergehen.

Ich glaube nicht, dafs es nöthig ist, eine solche Trennung vorzunehmen, bin vielmehr der Ansicht, dafs der Unterschied des elektrischen Verhaltens lediglich eine Folge der verschiedenen Dichtigkeit ist, mit welcher der H in beiden Fällen am Pt erscheint.

Dafs die elektromotorische Kraft des mit H bedeckten Pt gegen reines Pt allein eine Function der Dichtigkeit der Hbedeckung sei, ist durchaus kein neuer Satz *), der durch die obigen Beobachtungen in jeder Hinsicht bestätigt wird. Das elektrische Verhalten des Pt wird schon durch die sehr geringe Hmenge, welche von H_2SO_4 absorbirt wird, stark geändert, indem hierdurch die elektromotorische Kraft des Zn-Pt-Elements um 0,8 Dan. im Maximum abnehmen kann.

Einer elektromotorischen Kraft des mit H bedeckten gegen reines Pt von 0,8 Dan. entspricht nun, behaupte ich, diejenige Dichte des H, welche durch die Molekularattraction des Pt und des H allein überhaupt zu Stande kommen kann. Tritt noch elektrolytische Entwicklung von H hinzu, so steigt — desto mehr, je stärker der Strom — die Dichte des H,

*) Vgl. Wied. Galv. (2) I, S. 683.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

und die elektromotorische Kraft des Pt-Zn-Elements nimmt noch unter 0,7 Dan. ab, die des mit H bedeckten gegen reines Pt steigt noch über 0,8 Dan. hinaus.

Wird der Strom geöffnet, so fällt die Dichte des H wieder auf den Werth, welcher einer elektromotorischen Kraft $Pt_H \mid Pt = 0{,}8$ Dan. entspricht, resp. sinkt noch unter diesen, wenn die umgebende Flüssigkeit mit H nicht gesättigt ist. Das Letztere ist natürlich unumgänglich nothwendig, wenn der H auf dem Pt das ohne Elektrolyse mögliche Maximum der Dichtigkeit bewahren soll.

Die Abnahme der Dichtigkeit erfolgt aber nach Unterbrechung des Stromes aufserordentlich rasch.

Hierdurch erklären sich wohl alle Thatsachen.

Wenn Macaluso findet, dafs eine gröfsere Concentration der Salzsäure dem Auftreten der activen Modification des H ungünstig ist, so könnte diefs Folge einer mit zunehmender Concentration zunehmenden Löslichkeit des H in Salzsäure sein.

Man hat bisher angenommen, dafs die Stromesdichtigkeit auf die Gröfse der Polarisation nur so lange einen Einflufs ausübe, als dieselbe unter dem Werthe 2,3 Dan., welchen man als den Maximalwerth der H-O-Polarisation des Pt ansieht, bleibt. Dieses Maximum würde bei kleinerer Oberfläche des Pt früher, als bei gröfserer, erreicht werden.

Unter der Annahme der Gleichheit der Polarisationen durch H und durch O weisen aber meine Beobachtungen auf einen viel gröfseren Werth des Maximums hin.

Bestätigt sich diefs, so würde der von Hrn. Exner vertretenen Theorie eine Schwierigkeit erwachsen, indem dann die chemische Energie der Verbindung von H mit O und von H_2O mit O, deren Verhältnifs zur chemischen Energie im Daniell Exner zu 1,9 berechnet, der elektromotorischen Kraft des Polarisationsmaximums wenig mehr entspricht, während Exner fast vollständige Gleichheit (1,9 und 2,0 Dan.) annehmen zu können glaubte.

Doch möchte ich jetzt schon — vorbehaltlich späterer genauerer Mittheilung — die Bemerkung machen, dafs bei der Messung der Hpolarisation des Pt Verwicklungen ein-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

treten, welche erst genauer untersucht werden müssen, ehe man über das Polarisationsmaximum bestimmte Angaben machen kann.

Auf die Resultate, welche die Untersuchung des Einflusses der Concentration geliefert hat, will ich hier nicht weiter eingehen. Es wird sich vielleicht Gelegenheit finden, dieselben im Zusammenhange mit einer neueren Abhandlung von Hrn. Exner *) zu besprechen.

Anhang.

Ueber den Einfluss, welchen die Concentration der Salpetersäure auf die elektromotorische Kraft der Combination Zn-H_2SO_4-HNO_3-$Pt(Au)$ ausübt.

Im Anschluſs an die oben beschriebenen Versuche habe ich auch die Salpetersäure mit Rücksicht auf den Einfluſs, welchen die Concentration derselben auf ihre elektromotorische Kraft gegen Pt und Au ausübt, geprüft. Diese Frage war mir wegen anderweiter Untersuchungen, über die in Kürze berichtet werden soll, besonders wichtig.

Die Methode ist genau die bei den Versuchen mit H_2SO_4 benutzte, an die Stelle der H_2SO_4 in den Glasfläschchen trat nur HNO_3.

Die Resultate sind durch die Curven Tafel III, Fig. 3 dargestellt: Abscisse ist die Concentration, Ordinate die elektromotorische Kraft (Daniell = 1 gesetzt) von Pt resp. Au in HNO_3 in der Combination mit Zn in H_2SO_4. Letztere war sehr verdünnt.

Die Unregelmäſsigkeiten, an welchen die Prüfung des Pt und Au in H_2SO_4 verschiedener Concentration litt, sind bei HNO_3 niemals aufgetreten, die Uebereinstimmung zwischen den einzelnen Resultaten war eine sehr befriedigende.

---

*) Exner, Theorie des galvanischen Elements. Wien. Ber. LXXXII, S. 376—424 (1880).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Das Gesetz, welches den Einflufs der Concentration der HNO_3 auf die elektromotorische Kraft eines Zn-H_2SO_4-HNO_3-Pt- (Grove'schen) Elements bestimmt, ist verhältnifsmäfsig sehr einfach :

Die elektromotorische Kraft wächst stetig mit zunehmender Concentration. Geht man von der Concentration Null aus, so ändert sich die elektromotorische Kraft zuerst sehr rasch — eine kleine Spur HNO_3, welche dem reinen Wasser auf die oben bei der Untersuchung der Schwefelsäure beschriebene Weise zugesetzt wird, verursacht eine Zunahme der elektrom. Kraft von 1,368 auf 1,560 Dan. —, schon bei ganz kleinen Concentrationsgraden hört aber dieses starke Ansteigen der Curve auf, sie wird concav gegen die Abscissenaxe bis etwa zur Concentration 40, wo sie wieder eine geringe Convexität annimmt. Im Mittel mag man von 1procentiger bis zu 83-procentiger Säure eine der Zunahme der Concentration proportionale Zunahme der elektromotorischen Kraft setzen. Einer Aenderung der Concentration um $C = 1$ entspricht dann eine solche der elektromotorischen Kraft von 0,004 Dan. Von $C = 0$ bis $C = 1$ beträgt dagegen die Zunahme das 63fache dieser mittleren zwischen $C = 1$ und $C = 83$, nämlich 0,254 Dan.

Tritt Au an die Stelle von Pt, so bleibt die Gestalt der Curve fast genau die nämliche. Die bei Wasser, wie schon früher gefunden, etwas kleinere elektromotorische Kraft bleibt auch bei steigendem Gehalt an HNO_3 fortwährend ein wenig kleiner als bei Pt, ohne dafs aber die Differenz bei mittleren Concentrationen die Gröfse von 0,02 Dan. überschritte. Erst von etwa $C = 70$ an wächst die elektromotorische Kraft langsamer, die Curve krümmt sich nach der Abscissenaxe und die Differenz der elektromotorischen Kräfte von Pt und Au steigt auf 0,07 Dan. bei 83procentiger Säure.

Ich beabsichtige in Kürze weitere Aufschlüsse über das galvanische Verhalten des Au mitzutheilen.

Früher *) habe ich gefunden, dafs die elektromotorische

*) Fromme, Wied. Ann. VIII, S. 327—335 (1879).

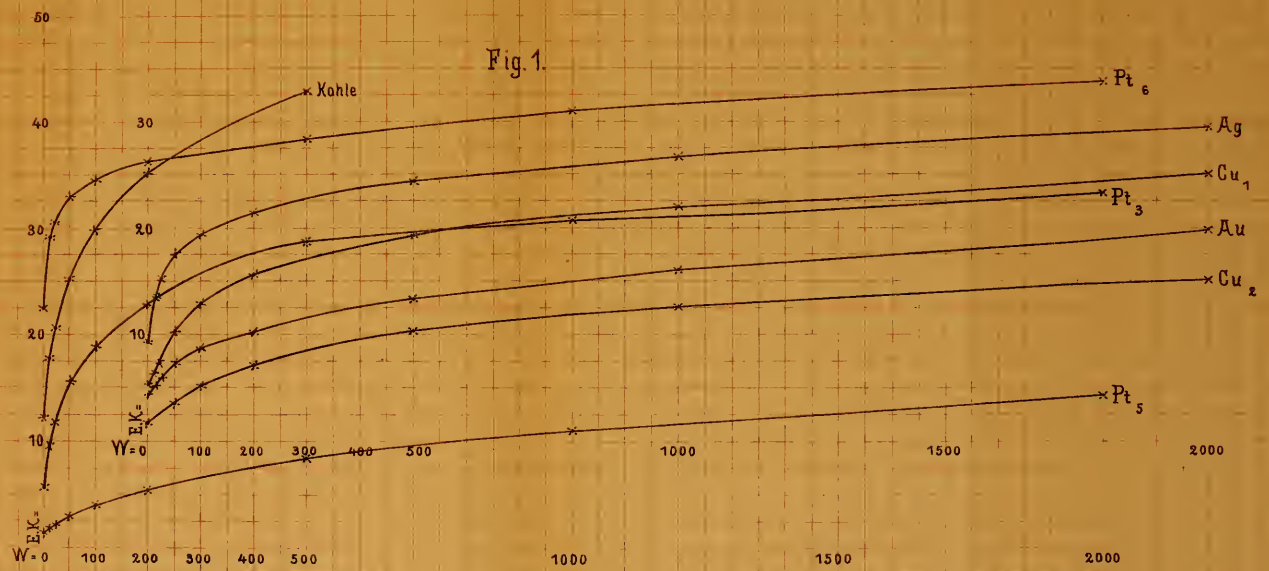
© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Kraft eines Grove'schen Elements, wenn sie mit einem empfindlichen Galvanometer unter Einschaltung eines sehr grofsen Widerstands bestimmt wird, beim Uebergange von 86procentiger zu 20procentiger Salpetersäure um 12,5 Proc. abnimmt. Hiermit stimmen die vorstehenden, mit geöffneten Elementen erhaltenen Resultate vollkommen überein: Durch die Ersetzung von 83procentiger durch 19procentige Säure nimmt die elektromotorische Kraft um 12,6 Proc. ab.

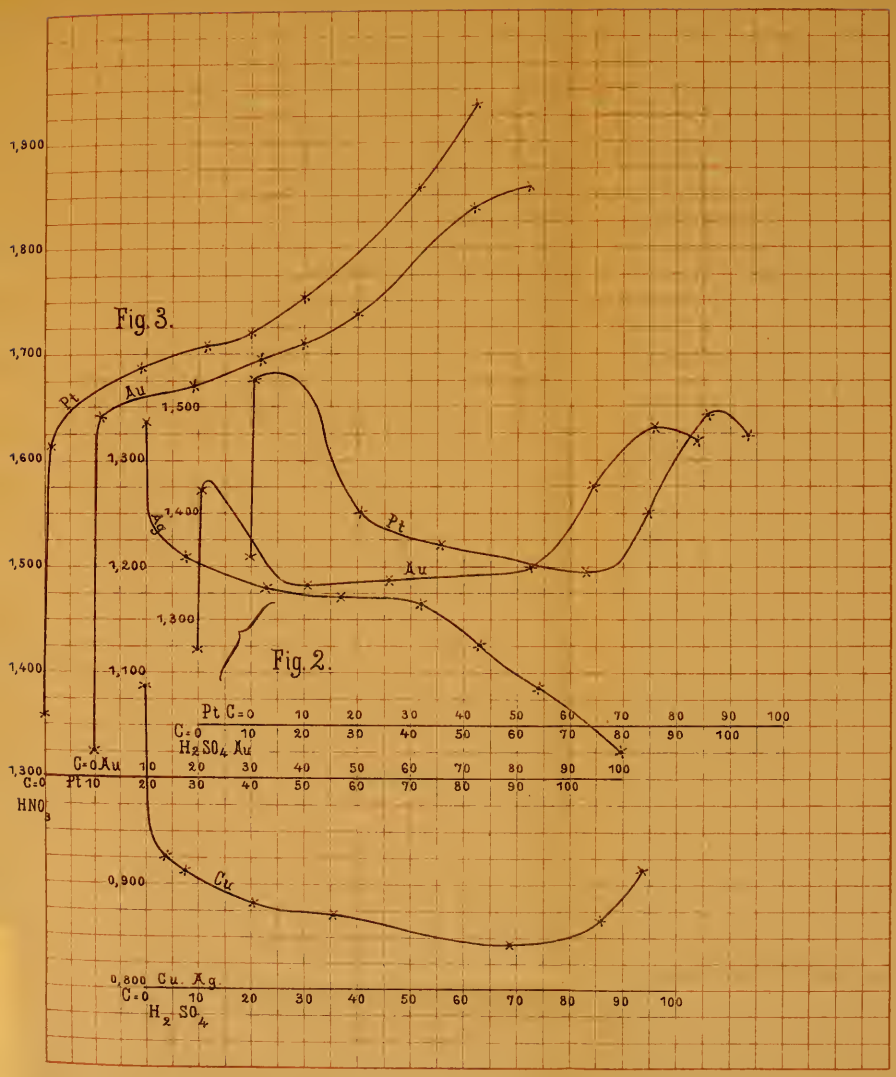
Giefsen, Anfang December 1880.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Fig. 1.



© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download under www.zobodat.at



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde

Jahr/Year: 1881

Band/Volume: 20

Autor(en)/Author(s): Fromme Carl

Artikel/Article: Ueber die elektromotorische Kraft der aus Zink, Schwefelsäure und Platin resp. Kupfer, Silber, Gold und Kohle gebildeten galvanischen Combinationen. 23-51