

Die chemische Uebertragbarkeit der Metallpotentiale und der chemische Lösungsdruck der Metalle.

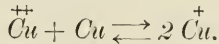
Von

Franz Fischer.

Vorversuche mit Kupfer, Quecksilber und Silber.

1. Kupfer.

Wir wissen, dass eine Kuprisulfatlösung bei Ausschluss von Sauerstoff in Berührung mit Kupfer auf dieses lösend einwirkt unter Bildung von Kuprosulfat nach dem Schema:



Eine frisch hergestellte Auflösung von reinem $CuSO_4$ in destilliertem Wasser enthält naturgemäss Sauerstoff gelöst.

Wir bringen nun in eine solche Lösung, die wir noch mit H_2SO_4 ansäuern und über die wir sauerstoffreies Kohlendioxyd hinwegleiten, ein Stück Kupfer. An der Grenzfläche von Kupfer und Lösung werden sich zwei Reaktionen abspielen können. Die sauerstoffhaltige saure Lösung wird das Kupfer angreifen, indem aus Sauerstoff, Kupfer und Schwefelsäure sich Kuprisulfat und Wasser bilden. Die zweite Reaktion, bei der Kupfer und Kuprisulfat aufeinander unter Bildung von Kuprosulfat einwirken, habe ich schon eingangs erwähnt. Die Geschwindigkeit dieser beiden Reaktionen dürfte unmessbar gross sein, daher stellt sich in der Berührungsschicht von Kupfer und Lösung mit unmessbar grosser Geschwindigkeit der Gleichgewichtszustand zwischen Kupfermetall,

Kupri- und Kuprosalz ein, d. h. in gleichen Zeitabschnitten scheidet die Lösung alsbald ebensoviel Kupfer ab als sie auflöst.

Der Gleichgewichtszustand wird jedoch zunächst stetig gestört, indem die Kuproionen teils durch Diffusion, teils durch Konvektion in die übrige Lösung sich entfernen. In dieser wird anfänglich das Kuprosulfat oxydiert, solange noch gelöster Sauerstoff vorhanden ist, nachher bleibt es bestehen und schliesslich sollte die Zusammensetzung der Lösung an allen Stellen die gleiche sein, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen von Kuprisulfat zu Kuprosulfat wird überall gleich und identisch mit demjenigen, das sich an der Berührungsstelle von Metall und Lösung sofort und in unmessbar kurzer Zeit eingestellt hatte. Die Zeit, die bis zur Erreichung des Gleichgewichts in der ganzen Lösung verstreicht, wird um so kürzer, je mehr die Diffusion durch die Konvektion, insbesondere durch Rühren und Schütteln unterstützt wird.

Nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes dürfen wir von allen Stellen der Lösung annehmen, was anfänglich nur für die Berührungsschicht mit dem Metall richtig war, dass die Lösung dauernd Metall abscheidet und wieder auflöst und zwar in gleichen Zeitabschnitten gleiche Mengen.

Hat nun die Lösung von vornherein ausser dem Kupferstück auch ein Platinstück enthalten, so wird an der Grenzstelle von Platin und Lösung bis zur endgültigen Einstellung des Gleichgewichts der Elektrolyt seine Zusammensetzung stetig ändern. Das vorher der Luft ausgesetzte Platinstück hat Sauerstoff adsorbiert. Durch das hinzudiffundierende Kuprosulfat wird der Sauerstoff dem Platin unter Bildung von Kuprisulfat entzogen und schliesslich wird ein Zustand erreicht, bei dem das sauerstofffreie Platin von einer Lösung gespült wird, die dasselbe Verhältnis von Kuprosulfat zu Kuprisulfat aufweist, wie es an der Kupferelektrode gleich von vornherein bestand. Nunmehr muss die Lösung auch am Platin dauernd Kupfer ausscheiden und wiederauflösen, wie wir vorhin für alle Teile der im Gleichgewicht mit Kupfer befindlichen Lösung festgestellt haben.

Der Vorgang der abwechselnden Fällung und Auflösung von Kupfer findet also an beiden Elektroden statt, am Kupfer sofort, am Platin dann, wenn der Gleichgewichtszustand der Lösung bis zum Platin vorgeschritten ist.

Wenn nun keine andere Reaktion sich vollzieht oder sich vorbereitet, so könnte man erwarten, dass das Potential des Platins gegen

die Lösung identisch ist mit dem des Kupfers, sobald das Platin sich in einer im Gleichgewicht mit *Cu* befindlichen Lösung befindet. Stellt man daher eine Zelle mit angesäuerter Kuprisulfatlösung und je einer Kupfer- und einer Platinelektrode zusammen, so würde die Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Platin allmählich verschwinden und schliesslich Null werden, das Kuprosulfat muss das Kupferpotential auch dem Platin aufdrücken.

Die Richtigkeit dieser Ueberlegungen wurde in folgender Weise geprüft.

Als Versuchsgefäss diente ein Glasapparat beistehender Form (Fig. 1). In dem zylindrischen Gefäss befanden sich zwei blanke Platinbleche von 1 qcm einseitiger Fläche, die Stromzuführung in Form angeschweisster Platindrähte war eingeschmolzen. Eine Verstärkung durch Glas hielt die Blechelektroden in ihrer Stellung fest. Oben lief das Gefäss in ein gewöhnliches Glasrohr aus, das später abgeschmolzen werden sollte.

Zunächst brachte ich in das Gefäss sog. OETTELsche Lösung (150 gr Kupfervitriol, 50 gr H_2SO_4 , 50 gr Alkohol und 1000 gr H_2O). Dann wurde durch das Glasrohr ein Kupferdraht eingeführt und eingetaucht, der als Anode dienen sollte, hierauf das eine der Bleche zur Kathode gemacht und sorgfältig verkupfert.

Nach 3 Stunden wurde der Strom unterbrochen, der Kupferdraht herausgenommen, das Gefässchen entleert und ausgespült. Das Gefäss enthielt nunmehr eine blanke und eine verkupferte Platinelektrode.

Jetzt wurde eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kuprisulfatlösung eingefüllt, und zwar war die Lösung aus 10 cbcm bei 15° gesättigter $CuSO_4$ -Lösung, 10 cbcm H_2SO_4 vom spez. Gew. 1,175 und 80 cbm destilliertem Wasser hergestellt worden. Die Lösung überdeckte gerade noch die beiden Elektroden.

Mittelst eines von oben eingeführten engen Glasrohres wurde die Lösung und das Gefäss mit CO_2 durchspült, um wenigstens den grössten Teil des Sauerstoffs aus dem Gefäss zu verdrängen. Nach vorsichtigem Zurückziehen des CO_2 liefernden Rohres wurde das Glasrohr bei *f* abgeschmolzen.

Der kleine Glasapparat wurde nun auf einer Schüttelvorrichtung befestigt, auf der die Lösung in der Richtung *d* bis *f* durchgeschüttelt werden konnte. An die heraustretenden Platindrähtchen



Fig. 1.

waren sehr dünne Kupferdrähte angelötet und isoliert zur Messvorrichtung geführt.

Tabelle 1.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
Nachm.		
3 ⁰⁴	297	Vor dem Beginn des Schüttelns.
3 ^{05,5}	212	Von hier ab alles während des Schüttelns gemessen.
3 ^{06,5}	184	—
3 ¹⁰	161	—
3 ²⁴	147	—
3 ⁵⁰	125	—
4 ⁰⁰	121	Jetzt wurde stärker geschüttelt, um die Einstellung zu beschleunigen.
4 ¹⁷	105	—
4 ²⁷	67	—
4 ²⁹	55	—
4 ^{31,5}	41	—
4 ³⁷	27	—
4 ⁴²	18	—
4 ⁵¹	11	Zimmertemperatur 17° C.
5 ⁰⁴	6	—
5 ¹⁰	5	—
5 ¹⁵	4	—
5 ²⁴	3	—
5 ³⁰	2	—
5 ⁴⁵	1	Schütteln abgestellt.
5 ⁵⁸	0,4	—
Vorm.		
10 ³⁰	0,6	Ueber Nacht in Ruhe. Vor dem Schütteln.
10 ³⁴	0,2	Während des Schüttelns.
10 ³⁵	0	—
10 ⁵⁰	0	—
10 ⁵⁸	0	—
11 ⁰³	0	Abgestellt.

Nach der POGGENDORFSchen Kompensationsmethode mit einem Kapillarelektrometer der von SMITH¹ angegebenen transportablen Form, das sich, nebenbei bemerkt, vorzüglich bewährt hat, wurde die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden bestimmt und jeweils mit der eines WESTON-Normalelements verglichen. Zuerst wurde die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden vor dem Schütteln bestimmt und dann deren Veränderung während des Schüttelns beobachtet. Hierbei zeigte sich, wie auch zu erwarten

¹ Philos. Mag. [6] 5 S. 398—404. Chem. Centralbl. 1903 I S. 1062.

war, das Platin edler als die verkupferte Elektrode. Tabelle 1 gibt den Gang eines solchen Versuches.

Allmählich geht während des Schüttelns die Potentialdifferenz zwischen Platin und Kupfer zurück, nach Verstärkung des Schüttelns ist sie nach 3 Stunden von 297 Millivolt auf weniger als ein Millivolt gesunken, nicht etwa ruckweise, sondern gleichmässig. Damit ist es schon von vornherein ziemlich unwahrscheinlich, dass etwa die Potentialgleichheit dadurch eingetreten wäre, dass Kupferpartikelchen sich von der verkupferten Elektrode losgelöst und auf der blanken Platinelektrode festgesetzt hätten. Wäre dies der Fall, so hätte das blanke Platin fast plötzlich das Potential des unedleren Kupfers annehmen müssen. Man darf vielmehr bereits annehmen — den Beweis werde ich an späterer Stelle zu führen mich bemühen —, dass sich infolge der durch die Schüttelbewegung beschleunigten Sättigung der Lösung an Kuprosulfat das Platin auf das Potential des Kupfers einstellt, in demselben Grade als die Maximalkonzentration an Kuprosulfat am Platin erreicht wird.

Anders ausgedrückt, es scheint, dass das Kupferpotential sich chemisch auf das Platin durch Vermittlung des Kuprosulfats übertragen lässt; die Uebertragung ist vollendet, wenn auch am Platin die Lösung denselben Gehalt an Kuprosulfat besitzt wie sie am Kupfer sofort hatte.

Ist die Potentialgleichheit praktisch erreicht, z. B. um 5⁵⁸ mit einer Differenz von nur noch 0,4 Millivolt, so bleibt sie auch über Nacht ziemlich bestehen, eine geringfügige Erholung, Anstieg auf 0,6 Millivolt, ist dadurch erklärlich, dass aus dem Innern des Platins immer noch Sauerstoff heraustritt und an der Oberfläche die Kuprosulfatkonzentration durch Oxydation wieder etwas verringern, d. h. die Elektrode wieder edler erscheinen lassen kann. Jedoch genügt kurzes Schütteln, diese Erholungserscheinung völlig zum Verschwinden zu bringen, wie man aus dem Schluss der Tabelle 1 ersieht.

Eine genaue Besichtigung der Elektroden und des Elektrolyten ergab nach Schluss des Versuches, dass das eine Blech noch völlig vom *Cu* bedeckt war, das andere aber keinen sichtbaren Beleg zeigte. Die Lösung war klar und enthielt keine Kupferfitterchen. Während der ganzen Versuchsdauer betrug die Zimmertemperatur rund 17°, wie auch in Tabelle 1 bemerkt ist.

Diese erstmalige Einstellung des Platins auf das Kupferpotential konnte natürlich durch elektrolytische Polarisation ohne

Oeffnen des Apparates wieder zerstört werden, man brauchte nur das blanke Blech zur Anode, das verkupferte zur Kathode eines polarisierenden Stromes zu machen. Es war sodann Gelegenheit gegeben, die Wiedereinstellung des Platins beim Schütteln zu beobachten.

Beim Durchsenden eines Stromes in der bezeichneten Richtung wird auf das Kupfer noch neues Kupfer hinzu abgeschieden, am Platin erst Kuprosulfat zu Kuprisulfat oxydiert und dann Sauerstoff entwickelt werden.

Tabelle 2.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
—	0	Vor Polarisierung.
—	↓	—
11 ^{07,5}	568	Nach 1 Minute langer Polarisierung vor dem Schütteln.
11 ⁰⁰	565	—
11 ¹⁸	552	—
11 ¹⁹	498	Beginn des Schüttelns.
11 ³⁰	394	—
11 ⁴⁰	186	—
11 ⁵⁰	92	—
12 ⁰⁰	24	—
12 ¹¹	11	—
12 ²⁷	7	—
12 ⁴⁴	4	—
1 ⁰⁰	2	—
1 ³⁰	0,8	—
2 ⁰⁰	0	—
3 ³⁰	0	Schütteln abgestellt.
3 ⁰⁰	0	—

In dem Versuche der Tabelle 2 wurde ein Strom von 8 Millampères 60 Sekunden lang durch das Schüttelgefäß geschickt. Am Platin wurde Sauerstoff in Bläschen entwickelt. Nach Schluss wurden die letzten Bläschen durch Klopfen an den Apparat vom Platinblech losgetrennt.

Das Platin war jetzt über 568 Millivolt edler als das Kupfer geworden, die Potentialdifferenz nahm aber vor dem Schütteln schon langsam ab.

Mit Beginn des Schüttelns fällt sie rasch und ist bereits nach 2¹/₂ Stunden kleiner als 1 Millivolt geworden.

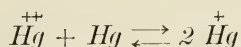
2. Quecksilber.

Die nächstliegende Frage war nun die, lassen sich auf diese Weise auch andere Metallpotentiale auf Platin übertragen oder ist dies eine besondere Eigenschaft des Kupfers?

Die Vorstellung, dass das Metallpotential dadurch übertragen wird, dass allmählich auch am Platin die Lösung sich einer Zusammensetzung nähert, die die Tendenz zur Metallabscheidung besitzet, wies mich zunächst auf das Quecksilber hin.

Bekanntlich wirken Quecksilber und Merkurisalz in der gleichen Weise unter Bildung von Merkurosatz aufeinander ein, wie Kupfer und Kuprisalz ihrerseits Kuprosalz bilden. Die Gleichgewichtsbedingungen sind hier ebenfalls bereits bekannt¹.

Schüttelt man Merkurinitrat mit Quecksilber, so wird der weit- aus grösste Teil des Merkurisalzes in Merkurosatz überführt. Der Gleichgewichtszustand ist dann erreicht, wenn in der Lösung der Vorgang



mit derselben Geschwindigkeit von links nach rechts wie von rechts nach links erfolgt.

Wie beim Kupfer, so war auch beim Quecksilber anzunehmen, dass das Gleichgewicht an der Berührungsstelle von Metall und Lösung unmessbar schnell sich einstellt. Bis zur Einstellung in der übrigen Lösung und damit bis zum Verschwinden der Potentialdifferenz von eintauchendem Platin gegen das Quecksilber muss dagegen messbare Zeit verstreichen.

Zur Ausführung des Versuches der Tabelle 3 wurde das Gefäss des vorigen Versuches benützt. Dasselbe wurde geöffnet und mit konzentrierter Salpetersäure und destilliertem Wasser unter mehrmaliger anodischer Polarisierung beider Elektroden gereinigt. Hierauf wurde eine etwa $\frac{1}{10}$ gesättigte, mit Salpetersäure schwach angesäuerte Lösung von Merkurinitrat hineingebracht. Durch Elektrolyse wurde dann auf der einen Elektrode, die vorher anodisch polarisiert gewesen war, Quecksilber in festhaftender benetzender Schicht niedergeschlagen. Dann wurde der Apparat entleert, mit destilliertem Wasser gefüllt und geschüttelt, um etwa sich loslösendes Quecksilber gleich von vornherein zu entfernen. Es löste sich jedoch nichts los, der Apparat wurde deshalb entleert, mit frischer $\frac{1}{10}$ gesättigter und

¹ EMIL ABEL, Zeitschrift für anorg. Chemie (1901) 26 S. 361—437.

angesäuerter merkurisalzhaltiger Mercuronitratlösung beschickt, mit CO_2 ausgespült und zugeschmolzen.

Tabelle 3.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
10 ³⁸	30	Vor dem Schütteln.
10 ⁴⁵	27	Beginn des Schüttelns.
10 ⁵³	24	—
11 ⁰¹	22	—
11 ¹²	20	—
11 ¹⁸	18	—
11 ²⁴	16	—
11 ³⁰	14	—
11 ⁴⁷	8,5	—
12 ⁰³	4,4	—
12 ¹⁴	2,2	—
12 ²⁰	1,4	Kein Hg losgelöst.
12 ⁴⁵	0,8	—
		—
1 ⁵⁴	0,3	Abgestellt.

In der gleichen Weise wie bei letztem Versuch wurde der Apparat auf der Schüttelvorrichtung befestigt, dann die Potentialdifferenz der Elektroden gegeneinander, d. i. des Quecksilbers gegen das Platin erst vor dem Schütteln, nachher während desselben beobachtet.

Tabelle 3 zeigt, dass das Platin vor dem Schütteln etwa 30 Millivolt edler war als das Quecksilber. Während des Schüttelns geht innerhalb von 3 bis 4 Stunden die Potentialdifferenz auf weniger als 1 Millivolt zurück, d. h. auch das Potential des Quecksilbers lässt sich auf chemischem Wege, d. i. durch die Vermittlung des Merkursalzes, auf das Platin übertragen. [Hierbei habe ich immer als zweifellos angenommen, dass tatsächlich nur der Potentialsprung des Platins gegen die Lösung sich ändert, nicht aber etwa derjenige des Kupfers oder des Quecksilbers. An späterer Stelle wird die Zulässigkeit dieser Voraussetzung geprüft werden.]

Dass auch Polarisation und Neueinstellung sich ebenso verhalten wie beim Kupfer, zeigt Tabelle 4.

Durch Polarisierung mit 8 Milliampères während 1 Minute wird Platin von 0,3 um 70 Millivolt edler als das Quecksilber. Infolge des Schüttelns fällt die Potentialdifferenz kontinuierlich innerhalb $2\frac{1}{4}$ Stunden auf weniger als 1 Millivolt.

Ueber Nacht erholt sich das Platin wieder, fällt jedoch bereits nach einstündigem Schütteln wieder auf den alten Wert. Auch hier wird man sich den Vorgang der Erholung wohl so vorstellen, dass über Nacht aus dem Innern des Platins oder vielleicht auch aus dem über der Lösung stehenden Gasraum Sauerstoff unter Oxydation von Merkursalz von der Lösung absorbiert wird. Dadurch ändert sich nur die Lösung am Platin, nicht aber am Quecksilber, wo das Gleichgewicht sich momentan wieder einstellt.

Tabelle 4.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
—	0,3	Vor Polarisierung.
3 ⁰⁰	70,4	Nach 1 Minute langer Polarisierung.
3 ¹⁰	—	Beginn des Schüttelns.
3 ²¹	54	—
3 ³⁰	38	—
3 ⁴⁴	6,4	—
3 ⁵²	1,8	—
3 ⁵⁷	0,8	—
4 ¹⁵	0,4	—
4 ³⁰	0,4	—
5 ¹⁷	0,2	Abgestellt.
9 ¹⁵	7	Morgens vor dem Schütteln.
9 ¹⁸	—	Beginn des Schüttelns.
9 ²⁵	1,4	—
9 ³⁰	1,0	—
9 ⁴²	0,4	—
10 ⁰⁵	0,2	Abgestellt.

3. Silber.

Ich habe nun versucht, ob auch das Potential des Silbers sich in analoger Weise auf das Platin übertragen lasse, ob wohl der Vermittler des Vorgangs, ein Argentosalz in Lösung in chemisch nachweisbarer Menge nicht existenzfähig zu sein scheint, dagegen gibt es tatsächlich Salze eines niederwertigeren Silbers, ich brauche nur an das Silbersubchlorid und das Silbersubfluorid zu erinnern.

Zur Ausführung des Versuches wurde ein Glasgefäßchen der früheren Form angefertigt, das aber an Stelle des verknüpften Platinblechs ein Silberblech enthielt. Als Lösung diente eine 1%ige Lösung von Silbernitrat (aus geschmolzenem Salz hergestellt). Das Gefäß wurde dann mit gut gewaschenem CO_2 durch- und ausgespült und abgeschmolzen.

Schon der Versuch, vor dem Schütteln die Potentialdifferenz zwischen Silber und Platin zu bestimmen, scheiterte mit der bisher angewendeten Methode. Für ein Kompensationsverfahren hat sich hier in Anbetracht der sicherlich äusserst geringen Menge von etwaigem Argentosalz die Kapazität des verwendeten Kapillarelektrometers als zu gross erwiesen. Hier konnte nur durch Messung mittelst Quadrantenelektrometers Aufschluss erwartet werden.

Uebertragungsversuche mit Kupfer. Silber und Zink.

1. Kupfer.

Ich habe deshalb im folgenden Hauptteil der vorliegenden Arbeit das Kapillarelektrometer überhaupt verlassen und habe die Potentialdifferenzen direkt mit einem DOLEZALEKSchen Elektrometer gemessen, das mit Hilfe eines WESTON-Normalelementes geeicht wurde. Die Nadel war durch die 220 Volt der städtischen Zentrale geladen, der Nullpunkt wurde vor und nach jeder Messung bestimmt.

Tabelle 5.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
10 ³⁵	514	Vor dem Schütteln.
10 ⁴⁰	—	Beginn des Schüttelns.
10 ⁴³	201	—
10 ⁴⁵	111	—
10 ⁵²	79	—
10 ⁵⁵	56	—
10 ^{58.5}	23	Zimmertemperatur 19°.
11 ⁰⁰	11	—
11 ⁰²	8	—
11 ⁰⁴	4	—
11 ⁰⁶	4	—
11 ⁰⁷	3	—
11 ¹⁰	2	—
11 ¹⁴	1	—
11 ¹⁶	1	—
11 ²¹	0	Schütteln.
11 ²⁴	0	Abgestellt.
—	—	Erholung.
11 ²⁵	0	—
11 ²⁸	4	—
11 ³⁰	4	—
11 ³⁷	4	—
11 ³⁸	2	Schütteln.
11 ⁴⁵	0	—
11 ⁴⁹	0	—

Zur Erprobung der Messmethode und andererseits um festzustellen, ob nicht vielleicht auch beim Kupfer und Quecksilber durch die Verwendung des Kapillarelektrometers die Resultate anfechtbar erscheinen müssen, wurde zuerst die Messung am Kupfer mittelst Quadrantenelektrometer wiederholt. Tabelle 5 zeigt, dass auch bei dieser Methode die gleichen Ergebnisse erzielt wurden wie früher. Die Elektroden, eine blanke und eine verkupferte Elektrode, waren vorher polarisiert worden, die Lösung ist die gleiche wie bei den Versuchen 1 und 2.

Mit Beginn des Schüttelns fällt π rasch von c. 500 auf 200 Millivolt, vermutlich infolge Entfernung der Gasbeladung am Platinblech, dann erfolgt die Einstellung allmählich, diesmal in $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden. Erholung und Wiedereinstellung durch erneutes Schütteln zeigen sich auch hier.

Tabellen 6 und 7 zeigen die Verhältnisse der Einstellung, wenn vorher mit 8 Milliampères im einen Falle 15, im andern 60 Sekunden lang polarisiert worden war.

Tabelle 6.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
—	0	Vor der Polarisierung.
3 ¹¹	531	Nach 15 Sekunden langer Polarisierung vor dem Schütteln.
3 ¹²	24	Beginn des Schüttelns.
3 ¹⁴	12	—
3 ¹⁶	7	—
3 ¹⁸	3	—
3 ²⁰	2	—
3 ²⁵	1	—
3 ²⁸	0	Abgestellt.

Tabelle 7.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
—	0	Vor der Polarisierung.
3 ⁵⁵	c. 580	Nach 60 Sekunden langer Polarisierung.
3 ⁵⁶	60	—
4 ⁰⁰	22	—
4 ¹⁰	5	—
4 ¹⁷	3	—
4 ²⁰	2	—
4 ²⁵	0	Abgestellt.

Im einen Falle war π auf 531, im andern 580 Millivolt angestiegen, und fällt auf 0 Millivolt in 17 bzw. in 30 Minuten.

Die Resultate stimmen also völlig mit den im ersten Abschnitt erhaltenen überein, jetzt konnte daher versucht werden, mit dieser Methode die Uebertragung des Silberpotentials auf Platin zu beobachten.

2. Silber.

Das frühere Gefäss, das samt Füllung aufbewahrt worden war, wurde wieder auf die Schüttelvorrichtung gebracht.

Nun ergab sich ein ganz anderes Bild, Tabelle 8 gibt hierüber Aufschluss.

Tabelle 8.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
11 ¹⁷	21	Schütteln beginnt.
11 ²¹	20	—
11 ²⁵	19	—
11 ²⁹	18	—
11 ³³	17	Einstellung völlig ruhig.
11 ⁵¹	16	—
12 ⁰³	14	—
12 ⁰⁶	13	—
12 ³⁰	12	—
↓	↓	—
2 ⁴⁶	7	—
5 ⁰⁹	5	—
7 ³⁰	4	—
10 ³⁰	3	Schluss.

Die anfängliche Potentialdifferenz von 21 Millivolt zwischen Silber und Platin verschwindet tatsächlich allmählich, wenn auch sehr viel langsamer, als beispielsweise die zwischen Quecksilber und Platin. Ich vermute, dass daran eben die sehr geringe Menge des Argentosalzes, das doch als Ueberträger zu denken ist, mitspielt. Als die Potentialdifferenz auf 3 Millivolt gesunken war, wurde der Versuch abgebrochen.

Es besteht aber kein Zweifel darüber, dass ebenso wie die Potentiale von Kupfer und Quecksilber auch das des Silbers sich auf Platin übertragen lässt, vermutlich indem die zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen Silber und Silbernitrat notwendige, wenn auch äusserst geringe Menge eines Argentosalzes das Silberpotential chemisch überträgt, d. h. auch am Platin erreicht die Lösung bald die Tendenz zur Metallabscheidung. Zur Stütze meiner Anschauung

kann ich vorbringen, dass es Silbersubsalze gibt, die bei sehr grosser Unbeständigkeit die Eigenschaft haben, in Silbermetall und gewöhnliches Salz zu zerfallen.

Was ich bis jetzt für Kupfer, Quecksilber und Silber habe zeigen können, wird sich wohl auch beim Gold und andern nicht wasserzersetzenden Metallen beobachten lassen.

3. Zink.

Dagegen erscheint es sehr fraglich, ob z. B. das Potential von Zink sich wird auf Platin übertragen lassen. Der Versuch der Tabelle 9 wurde angestellt, um diese Frage zu beantworten.

Tabelle 9.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
11 ⁵⁰	1813	—
11 ⁵¹	—	Beginn des Schüttelns.
11 ⁵²	1642	—
11 ⁵⁴	1527	—
11 ⁵⁶	1461	—
12 ⁰⁶	1383	—
4 ²⁵	1353	—
8 ¹¹	1349	—
1 ²⁰	1320	Abgestellt.
—	—	Schüttelpause bis 7 ¹⁵ vorm.
7 ¹⁵	1339	—
10 ³⁷	1282	—
8 ⁰²	1016	—
10 ²⁵	1012	Abgestellt.
—	—	Schüttelpause bis 7 ³⁰ vorm.
8 ³⁰	963	—
5 ³⁰	769	—
9 ⁵⁰	759	Abgestellt.
—	—	Schüttelpause bis 8 ²⁰ vorm.
8 ²⁰	715	—
7 ³⁵	680	Abgestellt.
—	—	Schüttelpause bis 7 ⁴⁰ vorm.
7 ⁴⁰	669	—
6 ²⁰	564	Abgestellt.
Schwankt zwischen	570	—
und	552	—

Die eine Elektrode des bisherigen Gefäßes war galvanisch verzinkt, die andere blank. Als Elektrolyt diente $\frac{1}{1}$ normale Lösung von Zinksulfat. Das Gefäß wurde wie bisher erst mit CO_2 durchgespült, dann zugeschmolzen.

Innerhalb 5 Tage andauernden Schüttelns sank π von 1813 Millivolt auf Werte zwischen 570 und 552 und blieb da stehen, näherte sich also nicht dem Werte Null.

Amalgamiertes Zink in $\frac{1}{1}$ normalem $ZnSO_4$ gegen die Platinschwarzwasserstoffelektrode ebenfalls in $\frac{1}{1}$ normalem $ZnSO_4$ gemessen, ist um 569 Millivolts unedler als Wasserstoff. 569 liegt zwischen den obigen Werten 570 und 552, das Platin sinkt also nur bis auf die Stufe des Wasserstoffs. Ob die Einstellung hier ebenfalls unter Mitwirkung von Spuren eines niederwertigen Zinksalzes oder durch Okklusion von durch das Zink allmählich entwickeltem Wasserstoff sich vollzogen hat, diese Frage möchte ich offen lassen.

Allgemein scheint auf Grund der Ergebnisse dieses Abschnittes die Tatsache zu bestehen, dass die Potentiale der Metalle, die im allgemeinen edler sind als der Wasserstoff, auf Platin sich durch Vermittlung des Elektrolyten übertragen lassen. Die Metalle, die unedler sind als Wasserstoff, vermögen, sei es durch Vermittlung der Lösung oder des Gasraumes, das Potential des Platins nur bis zum Potential des Wasserstoffs herabzudrücken.

Nach dieser Orientierung über das Gesamtgebiet wollen wir zur Vertiefung unserer Vorstellung zum Kupfer zurückkehren.

Spezielle Untersuchungen am Kupfer.

1. Aenderung des Elektrolyten.

Die bisherigen Versuche mit Kupfer wurden mit Kuprisulfatlösungen angestellt, die nach Eintritt des Gleichgewichts nur wenig Kuprosalz enthalten.

Anders liegen die Verhältnisse z. B. bei Verwendung von Kupferchloridlösungen. Ist Gleichgewicht mit Kupfer eingetreten, so besteht die Lösung vorwiegend aus Kuprochlorid, d. h. Kupferchlorür, und enthält nur in sehr geringer Menge Kuprichlorid, Kupferchlorid. Es war deshalb nicht ohne Interesse, zu sehen, ob und wie sich das Potential des Kupfers in kupferchloridhaltiger, chlorwasserstoffsaurer Kupferchlorürlösung auf Platin übertragen lässt.

Zu diesem Zwecke diente wieder das Gefäß der Versuche 1 und 2, die eine Elektrode war gut verkupfert, die andere blank.

Als Elektrolyt wurde zweifach normale, mit Kupferchlorür fast gesättigte Salzsäure, die Lösung war keineswegs vor Luftsauerstoff geschützt gewesen, enthielt somit auch Kupferchlorid. Von dieser Lösung wurde eingefüllt und dann wurde das Rohr, ohne dass vorher die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden wäre, abgeschmolzen. Fraglich war, ob der Gehalt des Gefäßes an Salzsäure und das Elektrodenkupfer ausreichen würden, um allen Sauerstoff zu absorbieren.

Tabelle 10.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
11 ²⁵	220	Beginn des Schüttelns.
12 ⁰⁰	183	—
1 ⁰⁰	170	—
2 ⁰⁰	160	—
6 ¹⁵	135	—
9 ¹⁰	118	—
11 ¹⁰	101	—
11 ⁴⁵	94	—
—	—	Schüttelpause bis morgens.
7 ⁴⁰	79*	* Fortschritt ohne Schütteln.
9 ⁴⁰	64	—
11 ³⁰	30	—
12 ¹³	20	—
2 ⁰⁰	11	—
4 ⁵²	6	—
7 ³⁰	4	—
10 ⁵⁰	3	—
11 ⁵⁰	2	Abgestellt.

Vor dem Schütteln betrug die Potentialdifferenz 220 Millivolt und verringerte sich innerhalb 12 Stunden während des Schüttelns auf 94 Millivolt. Ueber Nacht war noch ein kleiner Fortschritt zu verzeichnen, π sank lediglich infolge Diffusion und Konvektion weiter auf 79 Millivolt. Nach Wiederbeginn des Schüttelns sank dann π abermals allmählich innerhalb 16 Stunden bis auf 2 Millivolt, hierauf wurde der Versuch abgebrochen. Im ganzen waren zur Uebertragung des Potentials über 28 Schüttelstunden erforderlich gewesen.

Diese langsame Einstellung war dem Umstand zuzuschreiben, dass sich das Kupfer fast ganz mit einer dünnen weisslichen Schicht von Kupferchlorür bedeckt hatte, das sich nur langsam löste; dadurch war die Berührungsfläche zwischen der chloridhaltigen Lösung und dem Metall ausserordentlich gering geworden. Da die Einstellungsgeschwindigkeit u. a. auch der Berührungsfläche, der Reak-

tionsfläche proportional ist, so ist die Langsamkeit der Einstellung verständlich.

Der Versuch der Tabelle 9 ergibt, dass die Uebertragung des Kupferpotentials auf Platin ebenso wie unter Vermittlung des Kuprosulfats durch die Vermittlung des Kuprochlorids erfolgen kann.

2. Verfolgung der Einzelpotentiale.

Es handelte sich jetzt darum, zu beweisen, dass die bisher stets gemachte Voraussetzung, dass während der Einstellung die Aenderung des Potentials sich im wesentlichen am Platin vollzieht und nicht am andern, unedleren Metall, richtig war. Die Beobachtung der Einzelpotentiale gemessen gegen eine unveränderliche Vergleichselektrode, war hierzu der geeignete Weg.

Das Schüttelgefäß bekam hierzu die Form der Fig. 2. Die Elektrode wird seitlich eingeführt, unten endigt das weite Gefäß in eine Kapillare, über die ein Schlauch geführt ist. Der mit Elektrolyt gefüllte, aber abgequetschte Schlauch führte zur Vergleichselektrode.



Fig. 2.

Von den beiden Platinelektroden von 1 □-cm einseitiger Fläche war die eine gut verkupfert, die andere blank. Als Elektrolyt diente eine Lösung, die in Bezug auf Schwefelsäure $\frac{1}{1}$ normal, in Bezug auf CuSO_4 $\frac{1}{4}$ normal war. Sie wurde hergestellt aus 50 ccm $\frac{2}{1}$ normaler H_2SO_4 , 25 ccm $\frac{1}{1}$ normaler CuSO_4 und 25 ccm destilliertem Wasser. Der Verbindungsschlauch enthielt ausserhalb des Quetschhahns $\frac{1}{1}$ normale H_2SO_4 , als Vergleichselektrode diente Quecksilber unter $\frac{1}{1}$ normaler mit Hg_2SO_4 gesättigter Schwefelsäure.

Das Gefäß wurde mit Lösung beschickt, von oben mit CO_2 ausgespült und dann abgeschmolzen. Hierauf wurde es an der Schüttelvorrichtung befestigt und die untere Kapillare mit der Vergleichselektrode durch den mit $\frac{1}{1}$ normaler Schwefelsäure gefüllten Schlauch verbunden. Von den beiden Elektroden und der Vergleichselektrode führten Drähte zu einer Umschaltvorrichtung. Die Messung geschah auch hier wie ferner mit einem DOLEZALEGSchen Quadrantenelektrometer.

Die Schaltung war so eingerichtet, dass nacheinander die Potentialdifferenzen: Vergleichselektrode—Kupfer (in Tabelle 10 mit Hg/Cu bezeichnet), Vergleichselektrode — Platin (Hg/Pt) und Platin—Kupfer (Pt/Cu) gemessen werden konnten. Die Potential-

differenzen sind in allen drei Fällen in Millivolt angegeben, die Zahlen sagen, um wieviel edler die erstgenannte Elektrode ist als die zweitgenannte.

Tabelle 11.

Zeit	Hg/Cu	Hg/Pt	π in Millivolt Pt/Cu	Bemerkungen
4 ³⁰	+ 382	— 14	+ 396	—
4 ⁴²	—	—	—	Beginn des Schüttelns.
4 ⁴⁵	+ 382	+ 105	+ 277	—
4 ⁴⁰	+ 382	+ 248	+ 154	—
5 ⁰²	—	+ 286	—	—
5 ⁰⁵	+ 383	—	—	—
5 ¹⁵	—	+ 353	+ 29	—
5 ²²	+ 383	+ 370	+ 13	—
6 ⁵⁵	+ 382	—	—	—
7 ⁵⁰	+ 382	+ 381	+ 1	Abgestellt.

Der Versuch der Tabelle 10 zeigt, dass die Potentialdifferenz *Hg/Cu* nach Vollendung der Einstellung immer noch + 382 Millivolt beträgt, dass sich also, da der Potentialsprung am Quecksilber der Vergleichselektrode konstant ist, der Potentialsprung am Kupfer sich auch nicht geändert haben kann, dass also, wie erwartet, die ganze Aenderung am Platin sich vollzieht.

Die nächste Kolumne unter *Hg/Pt* bestätigt dies. Anfangs um 14 Millivolt edler als das Quecksilber wird das Platin schliesslich nach 3¹/₂ Stunden um 381 Millivolt unedler als das Quecksilber, genau so unedel wie das Kupfer von vornherein schon war.

Die dritte Kolumne zeigt schliesslich, dass entsprechend den beiden Einzelbefunden die Potentialdifferenz zwischen Platin und Kupfer von + 396 Millivolt in 3¹/₂ Stunden auf + 1 Millivolt heruntergeht.

3. Uebertragung ohne *CO*₂-Atmosphäre.

Wenn nun auch nicht anzunehmen war, dass bei dem Vorgang der Potentialübertragung das *CO*₂ irgend eine wesentliche Rolle spielte, so war es immerhin wünschenswert, zu wissen, wie der Vorgang sich ohne dessen Gegenwart abspielte. Um dies zu prüfen, wurden zur Aufnahme der Elektroden und der Lösung kleinere, aber starkwandige Gefässchen von der Form der Fig. 3 angewendet. Die Elektroden bestanden nur noch in 5 mm langen Platindrahtenden, die eine war verkupfert, die andere blank. Die



Fig. 3.

Kugel wurde zur Hälfte mit der Lösung des vorigen Versuches beschickt, dann wurde sie in 25° warmes Wasser gesetzt.

Währenddessen wurde am Rohr mit der Wasserstrahlpumpe gesaugt und die Lösung kurze Zeit im Sieden erhalten. Nach dem Abschmelzen des Glasrohres befand sich in dem Raum über der Lösung also nur noch Wasserdampf.

Als nach zweitägigem Stehen in diesem Zustande π gemessen wurde, ergab sich dafür der Wert Null. Lediglich durch Diffusion und Konvektion war also inzwischen die Einstellung erfolgt. Zur Ausführung eines Versuches musste daher erst polarisiert werden.

8 Millimètres wurden 30 Sekunden lang zur Wiederherstellung des anfänglichen Potentialunterschiedes durchgesendet. An der Kathode schied sich noch etwas mehr Kupfer ab, an der Anode entwickelte sich ein grosses Gasvolumen, das rasch in den oberen Gasraum enteilte, da der Druck in dem Gefässchen sehr nieder war.

Tabelle 12.

Zeit	π	t	Bemerkungen
9 ⁵⁵	ca. 480	—	Beginn des Schüttelns.
	↓		
9 ⁵⁸	22	16 ^o	—
10 ⁰⁰	16	—	—
10 ⁰⁷	15	—	—
10 ²⁰	5	17 ^c	—
10 ²⁴	3	—	—
1 ¹⁰	2	—	—
2 ⁵⁵	1	18 ^o	Abgestellt.

Vor Beginn des Schüttelns betrug π etwa 480 Millivolt, sank jedoch mit Beginn des Schüttelns sofort herab auf 22 Millivolt. Der Rest der Einstellung ging aber nicht schneller wie bei den unter CO_2 angestellten Versuchen, eher langsamer. Der rasche Abfall, am Anfang von 480 auf 22 Millivolt, kommt wohl daher, dass das Gas sehr rasch nach oben entwich und nur wenig vom Platin okkludiert wurde. Andererseits ist dabei auch die Lösung selbst wenig verändert worden, so dass gar nicht alles Kuprosulfat der Lösung oxydiert war.

In der verhältnismässig langen Zeit, die dann verstrich, bis die Potentialdifferenz auf 1 Millivolt gesunken war, wurde allmählich der bei der Polarisation nach oben entwichene Sauerstoff wieder

absorbiert, dann erst konnte sich die maximale Kuprosulfatkonzentration erhalten. Man ersieht aus diesem Versuche, dass tatsächlich die Gegenwart von CO_2 entbehrlich ist, der etwas andere Verlauf der Einstellung unter vermindertem Druck ist völlig erklärlich.

Um eine grössere Kontrolle über die Temperatur im Schüttelgefäss zu haben, war dieser Versuch in der Weise ausgeführt worden, dass das Gefässchen in einem Petroleumbad geschüttelt wurde. Die Temperatur des Petroleumbades stieg dabei annähernd zusammen mit der Zimmertemperatur von 10 Uhr vormittags bis 3 Uhr nachmittags von 16° auf 18° .

Vermutlich verlangsamt der gleichzeitige Temperaturanstieg die Einstellung, da das Gleichgewicht an der Kupferfläche der Temperaturänderung folgen kann, weil es sich unmessbar schnell der neuen Temperatur anpasst, wogegen das Platin nachhinkt, bis die ganze Lösung für die neue, höhere Temperatur wieder mit Kuprosulfat gesättigt ist. Im folgenden Abschnitt soll die Richtigkeit dieser Ueberlegung geprüft werden.

4. Einfluss der Temperatur.

6. Im letzten Versuch war die Einstellung bis auf ein Millivolt vorgeschritten. Das Gefässchen wurde nun in diesem Zustand in ein kleines mit Petroleum gefülltes Becherglas, das ein Thermometer und eine Rührvorrichtung enthielt, gebracht. Das Gefässchen selbst blieb in Ruhe und konnte nicht bewegt werden.

Das Becherglas stand in einer grösseren Schale, in die Wasser von verschiedener Temperatur gebracht werden konnte. Die Temperatur des äusseren Wassers übernahm also erst das Petroleum und von diesem aus die Lösung im Glasgefässchen.

Aussen befand sich zunächst Wasser von Zimmertemperatur, das Petroleum und der Kugelinhalt des Glasgefässchens hatte $17^\circ C$.

Es sollte nun also der Einfluss der Temperatur auf Sinn und Grösse der Spannungsänderung beobachtet werden, ohne dass das Gefäss bewegt wurde, damit kein Ausgleich durch das Kuprosulfat herbeigeführt würde.

Wie Tabelle 13 zeigt, ist zunächst die Potentialdifferenz 1 Millivolt. Nun wird das Becherglas mit dem Petroleum von aussen durch heisses Wasser erwärmt. Mit der Temperatur steigt die Potentialdifferenz bis auf 41 Millivolt bei $50^\circ C$. und zwar wird hierbei Platin wieder edler als Kupfer. Die Ursache ist wohl fol-

gende: Am Kupfer bleibt die Lösung stets im Gleichgewicht, mit steigender Temperatur löst sie Kupfer auf unter Bildung von Kuprosulfat, so dass stets die Tendenz zur Metallabscheidung besteht, oder wie man auch sagen kann, am Kupfer steigt mit zunehmender Temperatur die Konzentration des Reduktionsmittels, des Kuprosulfats.

Tabelle 13.

Zeit	$\frac{Pt/Cu}{\pi}$	t	Bemerkungen
$\frac{1}{4}^{00}$	1	17°	—
$\frac{1}{4}^{04}$	—	—	Beginn des Erwärmens ohne Schütteln.
$\frac{1}{4}^{05}$	6	30	↓
$\frac{1}{4}^{06}$	14	41	
$\frac{1}{4}^{07}$	27	46	
$\frac{1}{4}^{08}$	34	—	
$\frac{1}{4}^{09}$	—	50	
$\frac{1}{4}^{10}$	40	—	
$\frac{1}{4}^{11}$	41	50,5	
$\frac{1}{4}^{14}$	41	49,5	

Am Platin hingegen kann die Konzentration des Kuprosulfats nicht steigen, weil das Platin kein Kupfer abgeben kann. Es entsteht also eine Konzentrationskette in Bezug auf das Kuprosulfat, die das Auftreten des Potentialunterschiedes verursacht. Wahrscheinlich wird hierbei die Kupferelektrode unedler, weil die Konzentration des Reduktionsmittels an ihr zunimmt, während die Platinelektrode sich weniger ändert.

Wenn der Versuch der Tabelle 13 richtig angestellt war, so musste diese Potentialdifferenz beim Abkühlen wieder verschwinden, es musste der alte Wert wieder erreicht werden. —

In das äussere Gefäss kam nun Wasser von Zimmertemperatur. Mit fallender Temperatur fiel auch die Potentialdifferenz, bis sie bei 18,2° wieder auf 1 Millivolt, den alten Wert, herabgesunken war. Da beide Elektroden im gleichen Elektrolyten stecken, so ist unzweifelhaft, dass das Auftreten einer Potentialdifferenz in einer für eine bestimmte Temperatur eingestellten Kombination infolge Temperatursteigerung entweder nur einer Aenderung des Potentialsprungs am Kupfer oder vielleicht auch einer Aenderung beider Potentialsprünge zuzuschreiben ist, wobei im letzteren Falle die Differenz der Aenderungen den Anschein hervorruft, als habe sich das Kupfer vom Platin entfernt. Eine Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschieden warmer Flüssigkeiten kommt

hier nicht in Betracht. Ich möchte nicht vergessen, darauf hinzuweisen, dass die in den Tabellen 13 und 14 notierten Zwischenwerte sämtlich nachhinken, wie man leicht ersieht, wenn man die Potentiale für gleiche Temperaturen vergleicht. Das Thermometer zeigt eben nur die Temperatur im Petroleum, nicht aber die im Innern des Kugelgefäßes an. Dagegen sind die Werte, $\pi = 1$ für $17-18^\circ$ und $\pi = 41$ für 50° , zuverlässig, sie zeigen uns, dass in der Tat mit zunehmender Temperatur eine Potentialdifferenz wieder auftritt und zwar in dem erwarteten Sinne, und dass sie mit abnehmender Temperatur wieder verschwindet.

Tabelle 14.

Zeit	π	t	Bemerkungen
4 ¹⁷	—	—	Beginn der Abkühlung ohne Schütteln.
4 ¹⁸	40	46 ⁰	↓
4 ²⁰	25	30	
4 ²¹	17	26	
4 ²²	10	22	
4 ²³	5	—	
4 ²⁴	2	—	
4 ²⁵	2	19	
↓			
4 ²⁹	1	18,2	

Es lag nahe, sich zu fragen, was geschieht denn, wenn ich eine z. B. bei 17° eingestellte Kombination noch tiefer abkühle, tritt da eine Potentialdifferenz im umgekehrten Sinne auf wie beim Erwärmen oder nicht? Die Antwort, die man sich geben musste, war die, es wird keine Potentialdifferenz auftreten, denn die gesamte Lösung ist bei 17° an Kuprosulfat gesättigt und bei der Abkühlung wird überall, abgesehen von vorübergehenden Uebersättigungszuständen, Kupfer ausfallen, die Lösung selbst bleibt überall an Kuprosulfat gesättigt. Ein diesbezüglicher Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Antwort, ich bemerkte beim Abkühlen auf 0° keine Potentialdifferenz.

Die Ursache der Potentialübertragung.

1. Theoretisches.

Wir haben in den bisherigen Abschnitten gesehen, dass die Potentiale von Kupfer, Quecksilber und Silber sich auf Platin übertragen lassen und haben insbesondere beim Kupfer festgestellt, dass

das Verschwinden der Potentialdifferenz lediglich der Aenderung des Potentialsprungs am Platin zuzuschreiben ist. Wir sind zur Ueberzeugung gekommen, dass die Potentialgleichheit darauf beruht, dass auch am Platin die Lösung schliesslich die Maximalkonzentration an Kuprosulfat erhält, d. h. die Tendenz zur Metallabscheidung bekommt. Der Einfluss der Temperaturerhöhung ist in der That der erwartete, die bei niederer Temperatur erreichte Potentialgleichheit verschwindet beim Erwärmen und kehrt beim Abkühlen wieder.

Wenn bei Eintritt der Potentialgleichheit also die Lösung am Platin die Tendenz zur Metallabscheidung bekommen hat, so dürfen wir annehmen, dass auf dem Platin auch Spuren von Kupfer abgeschieden sind. Kupfer ist unedler als Platin; wenn es sich als solches auf dem Platin befindet, ist ohne weiteres klar, dass die Platinelektrode jetzt als Kupferelektrode fungiert und dass darin die Ursache der Potentialgleichheit gesehen werden darf.

Man wird sich nun im Hinblick auf die kontinuierliche Einstellung des Platins weiter fragen, wie kommen denn alle diese andern Potentiale zu stande, die das Platin annimmt von dem Punkte an, wo es aufhört Sauerstoffelektrode zu sein, bis zu dem Punkte, wo sich auf ihm aus der Lösung Kupferspuren abscheiden?

Man kann antworten, durch das Auftreten eines Reduktionsmittels nimmt die Sauerstoffkonzentration auf dem Platin immer mehr ab und erreicht schliesslich den Wert Null. Jetzt gibt die an Kuprosulfat noch keineswegs gesättigte Lösung bereits Kupfer ab unter Bildung äusserst kupferarmer Platinkupferlegierungen. Die Energie, die bei der Abgabe von Kupfer vor der Sättigung aufgewendet wird, wird bei der Legierungsbildung wieder gewonnen, bzw. der ganze Vorgang verläuft überhaupt im Gleichgewicht. Mit Zunahme der äusseren Kuprosulfatkonzentration entstehen immer kupferreichere Legierungen¹, bis schliesslich bei der Sättigung an Kuprosulfat auch freies Kupfer auftritt.

Hierbei wird das Potential der Platinelektrode immer unedler, von der Sauerstoffelektrode abnehmender Sauerstoffkonzentration² über die Legierungselektrode mit zunehmender Kupferkonzentration

¹ Vgl. die Amalgamketten von G. MEYER, Zeitschrift f. phys. Chemie (1891) 7 S. 477.

² bzw. von der platinsalzbespülten zur platinsalzfreien Platinelektrode. Vgl. die WARBURGSche Theorie der Licht- und Vakuumketten. JAHN, Elektrochemie S. 200 ff.

tration bis zur Kupferelektrode. Die elektrolytische Lösungstension des gelösten Sauerstoffs nimmt mit seiner Konzentration ab, diejenige des legierten Kupfers mit seiner Konzentration in der Legierung zu, bis die Lösungstension des reinen Kupfers als Maximalwert erreicht ist.

Theoretisch einfacher aber erscheint es mir, das Platin hier einfach als eine Kupri-Kuprosalzelektrode aufzufassen in Anlehnung an die Ferricyan-Ferrocyanoelektrode¹, die Legierungselektrode kann dann immerhin als das Ergebnis der Aufladung des Platins durch die Kupri-Kuprosulfatmischung betrachtet werden².

Im Laufe des Einstellungsvorganges würde an der Platinelektrode andauernd die Konzentration des Kuprosulfats, des Reduktionsmittels, zunehmen, bis das Verhältnis $\frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]}$ am Platin dasselbe geworden ist, wie es am Kupfer von vornherein war, dann ist, wie wir gesehen haben, das Platin ebenso unedel geworden wie das Kupfer, es fungiert ebenfalls als Kupferelektrode und damit ist jede Ursache für einen Potentialunterschied zwischen Kupfer und Platin, wenn beide in demselben Gemenge von Kupri- und Kuprosulfatlösung stecken, fortgefallen.

Rückwärts aber darf man jetzt noch sagen, auch die Kupferelektrode ist gar nichts anderes als eine Kupro-Kupri-sulfatelektrode mit dem Konzentrationsmaximum an Kuprosulfat, der Unterschied gegenüber der eingestellten Platinelektrode besteht nur darin, dass sie zufällig aus Kupfer, jene aus Platin besteht, beiden drückt die umgebende Lösung ein Potential auf, das wir Kupferpotential nennen.

Zur Stütze dieser Auffassungsmöglichkeit muss ich zeigen, dass tatsächlich die kontinuierliche Potentialübertragung durch ein dauernd wechselndes Verhältnis von Kupro- zu Kuprisalz am Platin erfolgt. Ich will dies in der Weise tun, dass ich nachweise, dass zu jedem Verdünnungsgrade einer Kuprosulfat-Kuprisulfatlösung ein bestimmtes Potential und dass zum Konzentrationsmaximum an Kuprosulfat das Kupferpotential gehört.

¹ Vgl. PETERS, Zeitschrift f. phys. Chemie (1898) 26 S. 193.

² Als Ergebnis kann ebensogut eine Wasserstoffbeladung veränderlicher Konzentration gedacht werden, namentlich falls sich zeigen sollte, dass sich auch auf Kohle diese sog. Legierungspotentiale aufdrücken lassen. Vgl. NERNST, Theor. Chemie S. 710.

2. Apparatur.

Die verwendete Apparatur ist in Fig. 4 dargestellt. Sie besteht aus einem KIPPSchen Apparat (*a*) zur Entwicklung von Kohlendioxyd aus Marmor und Salzsäure, 2 Waschflaschen (*b*) mit angesäuertem Kuprisulfat und Bündeln von dünnen Kupferdrähten, aus dem Vorratsgefäß (*c*), dem kalibrierten kleinen Gefäß (*d*), einer Merkursulfat-Vergleichselektrode (*e*) und der Umschaltvorrichtung (*f*).

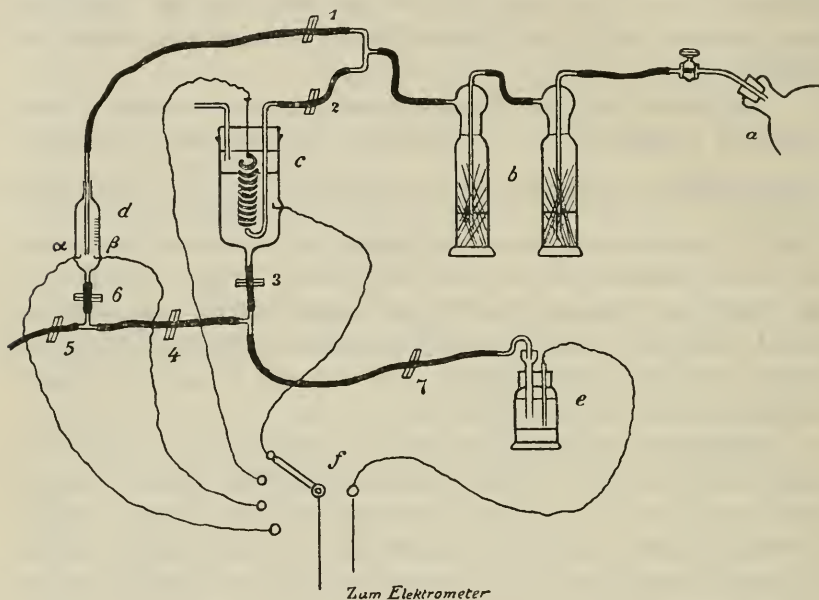


Fig. 4.

Das Vorratsgefäß (*c*) war oben mit einem paraffinierten Korken verschlossen, unten konnte ein Schlauch angesetzt werden. Durch den Kork ging ein unten umgebogenes Glasrohr zum Durchleiten von Kohlendioxyd, ein kurzes zweites Rohr liess es dann aus dem Gefäß entweichen. Am Korken war ferner eine leicht entfernbare, locker gewickelte Spirale aus Kupferdraht befestigt, durch deren Inneres die Kohlendioxydblase aufstiegen. In das Gefäß eingeschmolzen war auf der rechten Seite ein kleines Häkchen aus Platindraht.

Das zylindrische, kalibrierte Gefäß *d* lief oben und unten in ein Stück Glasrohr aus. Unten war ein Schlauch übergeschoben, oben ein gut passendes, bis nach unten reichendes und verschieb-

bares Glasröhrchen eingeführt. Rechts und links unten war je ein Platinhäkchen eingeschmolzen. Vom unteren Quetschhahn ab bis zum untersten Strich der Teilung enthielt das Gefäß 10 ccm. Von dem untersten Strich ab aufwärts bedeutete jeder weitere Strich 1 ccm, die Teilung reichte bis zu 20 ccm.

Die Merkursulfatvergleichselektrode (*e*) enthielt Quecksilber unter $\frac{1}{1}$ normaler mit Hg_2SO_4 gesättigter Schwefelsäure. Die Schaltvorrichtung bei *f* gestattete nacheinander das Platindrähtchen am Vorratsgefäß, die Kupferspirale darin, das Platinhäkchen β und das Platinhäkchen α im kleinen Gefäß mit dem einen Quadranten des Elektrometers zu verbinden, während der andere dauernd mit dem Quecksilber der Vergleichselektrode verbunden war.

Die in der Anordnung verwendeten Schläuche waren neu und gut gereinigt, aussen zur Erhöhung der Dichtigkeit mit Vaseline gefettet.

Die aus dem KIPPSchen Apparat austretende Kohlensäure durchströmte erst die beiden Waschflaschen, wo sie von allem befreit werden sollte, was von der eigentlichen Kupferlösung in den Gefäßen *c* und *d* hätte absorbiert werden können, insbesondere also von Sauerstoff und mitgerissenem *HCl*.

Von da aus gelangte sie zu einem T-stück, das einerseits mit dem Rohr im Vorratsgefäß *c*, anderseits mit dem in das kleine Gefäß *d* eingeschobenen Glasröhrchen verbunden war. Die Quetschhähne 1 und 2 gestatteten Absperrung und Regulierung. Aus dem Vorratsgefäß entwich dann die Kohlensäure, wie schon erwähnt, durch das kurze Rohr links ins Freie, aus dem kleinen Gefäß trat sie oben an der nicht dicht schliessenden Einschiebestelle aus.

Das untere Ende des Vorratsgefäßes war mit einem T-stück verbunden, welches die Kommunikation der Lösung einerseits mit der Vergleichselektrode, anderseits mit einem zweiten T-stück unterhalb des kleinen Gefäßes gestattete. Dieses zweite T-stück war nach oben mittelst Schlauch mit dem kleinen Gefäß, nach links mittelst Schlauch mit dem Freien verbunden.

Mehr oder weniger abgesperrt konnten werden die unten an den Gefäßen *c* und *d* angesetzten Schläuche durch die Quetschhähne 3 bzw. 6, das Verbindungsstück durch den Quetschhahn 4 und das Auslaufstück durch den Quetschhahn 5. Der zur Vergleichselektrode führende Schlauch blieb nach einmaliger Füllung dauernd fast völlig durch den Quetschhahn 7 abgequetscht, er sollte ja lediglich die leitende Verbindung zwischen den Gefäßen und der Vergleichselektrode vermitteln.

Um eine eventuelle spätere Verwendung der Resultate zu erleichtern, verwendete ich zur Untersuchung die Kuprisulfatlösung von einer Konzentration, für die ABEL¹ die Werte für den Quotienten $\frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]}$ direkt bestimmt hatte. Eine solche Lösung war eine angesäuerte Kuprisulfatlösung, die in Bezug auf freie Schwefelsäure normal war, anderseits 0,3878 Grammoleküle $CuSO_4$ im Liter enthielt.

Hierzu wurden in Kolben von 1000 ccm 500 ccm $\frac{2}{1}$ n. H_2SO_4 hineingegeben, dazu 96,79 gr $CuSO_4 + 5 H_2O$ (chem. rein) und destilliertes Wasser bis zur Marke. Die 1000 ccm Lösung enthielten jetzt 1 Grammäquivalent = 0,5 Grammoleküle H_2SO_4 und 0,3878 Grammoleküle $CuSO_4$.

Für diese Lösung ist bekannt, dass sie bei 25° in Berührung mit Kupfer nach erfolgter Sättigung enthält

$$0,3840 \text{ Mole } CuSO_4 \text{ und } 0,0038 \text{ Mole } Cu_2SO_4,$$

der Quotient $\frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]}$ hat demnach den Wert 100.

Von dieser an Kuprosulfat gesättigten Lösung ausgehend gelangt man durch Verdünnen mit dem gleichen Volumen kuprosulfat-, aber auch sauerstofffreier Kuprisulfatlösung zu einer halbgesättigten Lösung. Für diese ist dann $\frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]} = 200$. Auf diese Weise kann man also das Konzentrationsverhältnis nach der ungesättigten Seite hin beliebig variieren.

3. Herstellung der beiden Lösungen.

Die erste Aufgabe war nun, im Vorratsgefäss (c) eine an Kuprosulfat gesättigte Lösung herzustellen. Vorversuche hatten mir gezeigt, dass bei praktischer Dimensionierung, grosse Kupferfläche, kleine Platinfläche, die Einstellung auch beim Durchrühren mit sauerstofffreier Kohlensäure rasch und vollständig erfolgt, dass also das Schütteln eines verschlossenen Gefässes umgangen werden kann.

Das Vorratsgefäss wurde deshalb bis zu $\frac{3}{4}$ der Höhe mit der Untersuchungslösung beschickt, bei welcher Gelegenheit auch der Schlauch, der zur Vergleichselektrode führt, gefüllt und bei 7 abgequetscht wurde. Ferner wurden das kleine Gefäss bis zum oberen

¹ ABEL s. l. c.

Ende der Teilung und die Schläuche bei 4, 6 und 5 gefüllt und dann abgequetscht.

Quetschhahn 1 war geschlossen, 2 geöffnet.

Wurde nun Kohlensäure entwickelt, so wurde sie erst gewaschen, durchspülte dann die Lösung in *c* und trat hierauf ins Freie. Hierbei sollte die Lösung sich allmählich mit Kuprosulfat sättigen, als Zeichen dafür sollte der anfängliche Potentialunterschied zwischen dem Platindrächtchen und der Kupferspirale verschwinden. Bei der Messung machte sich dies in der Weise geltend, dass der Unterschied für die Werte der Ketten Kupfer—Quecksilber und anderseits Platin—Quecksilber Null wurde.

In der Tabelle 15, die die Daten dieses Versuches gibt, ist schon berücksichtigt, dass die Potentialdifferenz Quecksilber unter $\frac{1}{1}$ normaler mit Hg_2SO_4 gesättigter H_2SO_4 gegen Kupfer in $\frac{1}{1}$ normaler mit 0,3878 Molen $CuSO_4$ im Liter versetzter H_2SO_4 den Wert 0,361 Volt ergab, wobei Quecksilber edler war als Kupfer. Zur Erhöhung der Uebersichtlichkeit ist daher in dieser wie in allen folgenden Tabellen angegeben, wieviel Millivolt die betreffende Elektrode edler war als Kupfer in der Untersuchungslösung.

Tabelle 15.

Zeit	π	Bemerkungen
10 ²⁷	129	π Millivolt edler als <i>Cu</i> in derselben Lösung.
10 ²⁸	—	—
Beginn des Durch- rührens mit CO_2		24° C.
10 ³⁰	158	—
10 ³³	169	—
		Umkehr.
10 ³⁸	99	—
10 ⁴⁰	44	—
10 ⁴³	26	—
10 ⁴⁷	19	—
11 ⁰¹	8	—
11 ³⁴	3,5	—
12 ¹⁰	1	—
12 ²²	0	—
12 ³⁵	0	—
12 ⁵⁰	0	—
1 ¹⁰	0	—

Beim Einsetzen des Korkens auf das Vorratsgefäß hatte ich aus Versehen einen Augenblick mit der Kupferspirale das Platin-

häkchen berührt. In der Tabelle 15 ist dies daran zu bemerken, dass das Platin sich erst noch von der Berührung, dem Kurzschluss, erholt, es wird wieder edler, dann erst von dem durch das Wort „Umkehr“ gekennzeichneten Punkt ab unterliegt sein Potential dem Einfluss der Zusammensetzungsänderung der Lösung.

Anfänglich um 129 Millivolt edler als das Kupfer, steigt es noch innerhalb 6 Minuten bis 169 Volt, von da ab fällt es während 2 Stunden auf 0 Millivolt und bleibt auf diesem Punkte. Das heisst die Lösung ist jetzt an Kuprosulfat gesättigt.

Die Zimmertemperatur betrug 24° C., ebenso die Temperatur der Lösung. —

Mit dieser Lösung sollten nunmehr die Versuche angestellt werden. Vorher war jedoch noch eine möglichst sauerstofffreie Kuprisulfatlösung herzustellen.

Tabelle 16.

Zeit	π_{α}	π_{β}	
12 ³⁵	199	198	π Millivolt edler als Cu.
12 ⁵⁷	194	193	—
1 ¹⁴	194	194	—

Ich hatte erwähnt, dass gleichzeitig mit der Beschickung des Vorratsgefässes auch das kleine Gefäss mit frischer Kuprisulfatlösung bis zur oberen Marke angefüllt wurde. Von 12³⁵ ab, als die Lösung im Vorratsgefäss eingestellt war, wurde durch Oeffnen des Quetschhahns 1 und Hineinschieben des Glasrohrs auch die Lösung im kleinen Gefäss mit sauerstofffreier Kohlensäure durchgerührt und ausgespült, jedoch ohne Gegenwart von Kupfer. Die beiden kleinen Platinelektroden α und β blieben schliesslich dauernd etwa 194 Millivolt edler als Cu. Da das Potential nicht mehr weiter sank, so betrachtete ich die Lösung als genügend von Sauerstoff befreit und als verwendungsbereit.

4. Konzentrationsversuche.

Aus dem kleinen Gefäss wurde zunächst bei hochgezogenem Glasrohr durch Oeffnen der Quetschhähne 6 und 5 so viel Lösung herausgelassen, dass eben noch 10 ccm zurückblieben. Jetzt wurde bei 6 geschlossen, 3 und 4 geöffnet und der ganze Schlauch einschliesslich der Abzweigung nach 6 auf das sorgfältigste mehrmals

mit eingestellter Lösung aus dem Vorratsgefäss ausgespült und schliesslich gefüllt, wonach der Quetschhahn 5 geschlossen wurde.

Durch Oeffnen von 6 liess ich jetzt 10 ccm eingestellter Lösung aus dem Vorratsgefäss zu den 10 ccm zurückgebliebener Lösung in das kleine Gefäss treten, schloss dann 6 und schob das Glasrohr bis ganz hinunter und mischte so die beiden Lösungen durch die Kohlensäure gut durcheinander.

Die Lösung im kleinen Gefäss bestand aus 10 ccm kuprosulfatfreier und 10 ccm damit gesättigter Lösung, war also halb gesättigt.

Die Messung ergab, dass das Platindrächtchen α um 21 Millivolt noch edler als Kupfer (s. Tabelle 17) war, wenn es in einer Lösung sich befand, deren Sättigungsgrad 0,5 betrug.

Tabelle 17.

Sättigung	π_{α}	
0,5	21	π Millivolt edler als <i>Cu</i> .
0,75	9	—
0,875	4	—
1,0	0	Kupferpotential.

Jetzt wurde das Glasrohr wieder hochgezogen, 4 geschlossen, 6 und 5 geöffnet, bis nur noch 10 ccm Lösung in dem Gefäss waren, dann wurde bei 6 geschlossen.

Nunmehr wurde wieder 3 und 4 geöffnet und der Schlauch samt Abzweigung nach 6 sorgfältigst mit der Lösung aus dem Vorratsgefäss ausgespült. Hierauf verschloss ich 5, öffnete 6 und liess 10 ccm der eingestellten, gesättigten Lösung zu den 10 ccm $\frac{1}{2}$ -gesättigter Lösung hinzusteigen. Hierauf wurde bei 6 verschlossen, das Glasrohr heruntergeschoben, mit CO_2 durchgerührt und dann das Potential des Platins in dieser nunmehr $\frac{3}{4}$ -gesättigten Lösung (Sättigungsgrad 0,75) bestimmt. Platin war jetzt weniger edel, es war nur noch 9 Millivolt edler als *Cu*.

In der gleichen Weise wurde nun wieder verfahren, 10 ccm kamen heraus, dafür 10 ccm gesättigte Lösung hinein, nach Durchrühren ergab die Messung, dass in dieser $\frac{7}{8}$ -gesättigten Lösung (Sättigungsgrad 0,875) das Platin nur noch 4 Millivolt edler war als Kupfer. —

Wurde nun aber alle Lösung aus dem kleinen Gefäss entfernt, und nach mehrmaligem Ausspülen durch gesättigte Lösung aus dem

Vorratsgefäß ersetzt, so zeigte in dieser gesättigten Lösung das Platin keine Potentialdifferenz mehr gegen das Kupfer.

Durch das Herüberfliessenlassen der gesättigten Lösung wurde also auch das Potential des Kupfers chemisch auf das Platin übertragen. Dieser Versuch ist der endgültige Beweis hierfür.

Die Zahlen für die bisherigen Sättigungsgrade von 0,5, 0,75, 0,875 und 1,0 sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

5. Verdünnungsversuche.

Um nun auch für geringere Sättigungsgrade die Potentiale zu bestimmen, wurde umgekehrt verfahren. Zunächst wurde durch Öffnen der Quetschhähne 3, 4 und 5 das Vorratsgefäß entleert, dann wurde Gefäß und Schlauch mit frischer Kuprisulfatlösung (frei von Kuprosulfat) ausgespült. Nachdem bei 3 geschlossen war, wurde das Vorratsgefäß bis zu $\frac{3}{4}$ der Höhe mit Kuprisulfatlösung gefüllt und der Kork, jedoch ohne die Kupferspirale, wieder aufgesetzt. Das Platin, das vorher auf Kupferpotential eingestellt gewesen war, nahm während des Umrührens der Lösung mit Kohlensäure rasch das Potential der Lösung an, wie Tabelle 18 zeigt.

Tabelle 18.

Zeit	π	π_{α}	π_{β}	
2 ⁵⁰	140	0	0	Neufüllung des Reservoirs. Das Pt war vorher auf Cu eingestellt gewesen.
2 ⁵⁵	180	0	0	
3 ⁰⁰	182	0	0	—
3 ⁰⁴	—	0	0	—
3 ⁰⁷	185	0	0	—
3 ¹⁶	190	0	0	—

Inzwischen wurde immer kontrolliert, ob die kleinen Platin-
elektroden im kleinen Gefäß noch das Kupferpotential zeigten.
Wie aus der Tabelle 18 unter π_{α} und π_{β} zu sehen ist, trat tat-
sächlich keine Potentialdifferenz innerhalb der Versuchsdauer auf.

Von 3¹⁶ ab änderte sich das Potential der Lösung nur noch
unwesentlich, es konnte also jetzt daran gedacht werden, die Ver-
dünnungsversuche fortzusetzen.

Das kleine Gefäß enthielt noch 20 ccm gesättigte Lösung.
Hiervon liess ich zunächst bei hochgezogenem Glasrohr 10 ccm

durch Oeffnen bei 6 und 5 ausfliessen, schloss dann wieder 6 und spülte nun Schlauch und Abzweigstück vom Vorratsgefäss her aus. Dann wurde der Schlauch samt Abzweigstück völlig gefüllt und 5 geschlossen.

Durch Oeffnen von 6 liess ich 10 ccm Kuprisulfatlösung in das kleine Gefäss treten, schloss dann 6, schob das Glasrohr herunter und rührte mit CO_2 durch.

Für die nunmehrige $1/3$ -gesättigte Lösung ergab sich (s. Tabelle 19) für π der Wert 20 bzw. 21 Volt, in guter Uebereinstimmung mit dem früheren Ergebnis in Tabelle 17.

Hierauf wurde das Glasrohr wieder hochgezogen, 10 ccm wurden herausgelassen, nach Schliessen von 4 und Oeffnen von 6 und 5. Dann wurde 6 geschlossen, nach Oeffnen von 4 alles ausgespült, gefüllt und dann 5 verschlossen.

Durch Oeffnen von 6 liess ich 10 ccm Kuprisulfatlösung hinzutreten und erhielt so eine $1/4$ -gesättigte Lösung (Sättigungsgrad 0,25). Das Platin zeigte sich in dieser Lösung um 40 Millivolt edler als Kupfer. —

Bevor ich nun dazu übergang, für noch verdünntere Lösungen die Potentiale zu bestimmen, wollte ich noch einen weiteren Beweis dafür erbringen, dass tatsächlich die Lösung dem Platin ihr Potential aufdrückt.

Tabelle 19.

Zeit	Sättigung	π_α	π_β	Bemerkungen
—	0,5	20	21	π Millivolt edler als Cu.
—	0,25	40	40	—
4 ⁰⁵	—	— 4	+ 101	Polarisation und Wieder- einstellung. α kathodisch, β anodisch polarisiert ge- wesen.
4 ⁰⁶	—	+ 35	+ 89	
4 ⁰⁹	—	—	—	
4 ¹¹	—	+ 40	+ 41	
—	0,125	81	82	—
—	0,0625	124	124	—
—	0,0313	161	161	—
—	0,0157	179	180	—
—	0,008	183	182	—
—	0,004	185	184	—
—	0,002	186	186	—
—	0,001	187	188	—

Zu diesem Zweck belies ich die $1/4$ -gesättigte Lösung im kleinen Gefäss, polarisierte ohne zu rühren etwa 1 Sekunde mit

2 Milliampères, indem das Drähtchen α als Kathode, β als Anode diente.

Wie aus Tabelle 19 zu ersehen ist, war 4^{05} das Drähtchen α um 4 Millivolt unedler geworden als Kupfer (infolge Verarmung der Lösung in nächster Nähe), β dagegen war 101 Millivolt edler als Kupfer.

Da von den Produkten der Polarisation nichts entwichen war, so musste erwartet werden, dass wenn wieder durchgerührt wurde, jede Elektrode auf das alte Potential zurückkehrte.

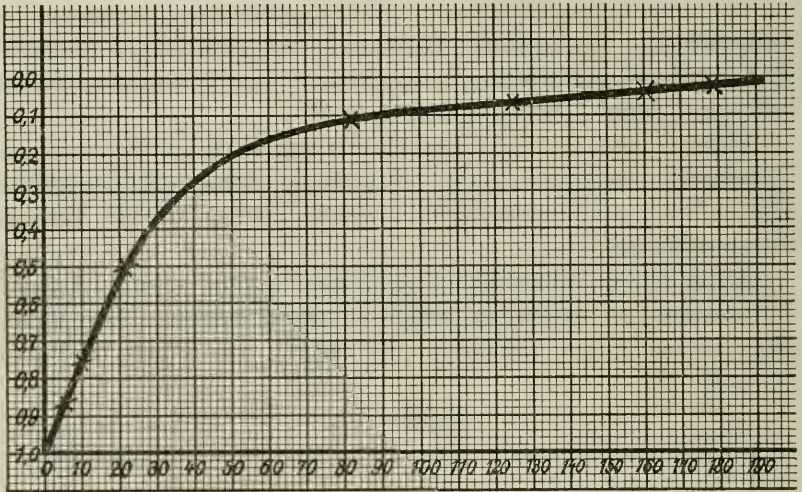


Fig. 5.

Dies traf auch zu, in 6 Minuten hatte wieder jede Elektrode den alten Wert erreicht, damit ist ein weiterer Beweis dafür geliefert, dass sich Platin nicht nur auf das Potential von an Kuprosulfat gesättigten Lösungen, sondern ebenso sicher auch auf das Potential ungesättigter Lösungen einstellt.

Nach diesem Polarisationsversuch wurden die Verdünnungsversuche fortgesetzt. Durch jeweiliges Ausfliessenlassen und Ersetzen der ausgeflossenen Menge von 10 ccm durch 10 ccm der Lösung aus dem Vorratsgefäss wurden immer verdünnere Lösungen erhalten und andererseits immer edlere Potentiale gefunden.

Die Potentiale nähern sich schliesslich einem Wert, der in der Nähe von 190 Millivolt zu liegen scheint. Damit stimmt überein, dass in Tabelle 16 das Potential des Platins in der von Sauerstoff

befreiten Kuprisulfatlösung allmählich auf 193—194 Millivolt herabsinkt, andererseits zeigt die Tabelle 18, dass das Platin, das vorher den Potentialunterschied von 0 Millivolt gegen Kupfer gehabt hatte, rasch auf das Potential von 190 Millivolt in der sauerstofffreien Kuprisulfatlösung hinaufsteigt.

Der Potentialunterschied zwischen Kupfer und Platin, letzteres in der gleichen, aber sowohl von Sauerstoff als von Kuprosulfat freien Kuprisulfatlösung befindlich, beträgt also etwa 191 Millivolt, dabei ist Platin edler als Kupfer. In Berührung mit Luft wird Platin noch edler und wird Sauerstoffelektrode, bei Luftabschluss wird allmählich durch Kuprosulfat das Kupferpotential übertragen.

Der Wert von 191 Millivolt ist daher vielleicht das Potential des reinen Platins und diesem strebt das Platin, wie man aus Tabelle 19 und noch besser aus Fig. 5 sieht, mit zunehmender Verdünnung des Kuprosulfats zu.

Die kontinuierliche Kurve¹ der Fig. 5 zeigt mit voller Deutlichkeit, dass zu jedem neuen Verhältnis $\frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]}$ auch ein neues Potential gehört.

Wenn die Konzentration des Kuprosulfats unendlich klein wird, so erreicht die Edelheit der Elektrode ihren höchsten Wert, nämlich 191 Millivolt, das Platinpotential. Wächst sie an, so durchläuft das Potential der Elektrode die Legierungspotentiale, beim Konzentrationsmaximum ist sie beim Kupferpotential angelangt.

Chemischer Lösungsdruck der Metalle.

1. Ueber die Entstehung der Potentialdifferenzen zwischen Metall und angrenzender Lösung drückt sich NERNST² folgendermassen aus:

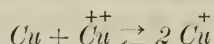
„Wir werden hiernach einem Metall dem Wasser gegenüber eine gewisse Lösungstension zuzuschreiben haben, wie sie ja jeder Stoff einem beliebigen Lösungsmittel gegenüber besitzen muss, und wir verstehen wie früher darunter die Expansivkraft, welche die Moleküle des Stoffes in die Lösung hineinzubefördern sucht. Dieser Expansivkraft wird bei elektrisch neutralen Molekülen durch den osmotischen Druck der gesättigten Lösung das Gleichgewicht gehalten; bei den Metallen aber tritt als charakteristi-

¹ Auf der Abszisse sind die Millivolts, auf der Ordinate die Sättigungsgrade an Kuprosulfat aufgetragen.

² NERNST, Theoret. Chemie, 4. Aufl., 1903, S. 702.

sches Merkmal der Umstand hinzu, dass die Moleküle, welche sich infolge ihrer Lösungstension zur Auflösung zu bringen suchen, positive-elektrisch geladen sind. Man bezeichnet ihre Lösungstension daher passend als elektrolytische.“

Im Verlaufe dieser hier vorliegenden Arbeit haben wir nun bei den Metallen auch die andere Lösungstension beobachtet, nämlich jene Lösungstension, derzufolge das Metall ohne Mitnahme positiver Ladungen sich auflöst. Das aufgelöste Metall wird, so können wir uns dies vorstellen, z. B. im Falle des Kupfers durch die Reaktion



so lange immer aus dem Gleichgewicht entfernt, bis der Maximalwert an Kuprosulfat erreicht ist, dann scheidet obige Reaktion in gleichen Zeiten ebensoviel Kupfer ab, als sie verschluckt. Die chemische Reaktion hat das Bestreben, Kupfer zu bilden, der Druck, mit dem dies versucht wird, möge der „Ausscheidungsdruck“ heißen. Da wir keine Berechtigung haben, dem Kupfer eine gewisse, wenn auch wohl äusserst geringe, Löslichkeit als elektrisch neutrales Molekül abzusprechen, müssen wir annehmen, dass das infolge des Ausscheidungsdruckes entstehende Kupfer zunächst gelöst bleibt. Dem Ausscheidungsdruck wirkt entgegen und hält das Gleichgewicht der osmotische Druck der gelösten, elektrisch neutralen Kupfermoleküle. Dem osmotischen Druck der elektrisch neutralen Kupfermoleküle wird jedoch auch von der andern Seite entgegen gearbeitet, und zwar durch die gewöhnliche Lösungstension des Kupfermetalls, welches Kupfer in Form elektrisch neutraler Moleküle in Lösung zu bringen versucht.

Auf dem Wege über den osmotischen Druck der elektrisch neutralen Moleküle halten sich der Lösungsdruck des metallischen Kupfers und der Abscheidungsdruck der reversiblen chemischen Reaktion das Gleichgewicht. Indem man den osmotischen Zwischendruck vernachlässigt und das Hauptgewicht darauf legt, dass die chemisch leicht nachweisbaren Kupfermengen, welche dieser Lösungstension gehorchend, in Lösung gegangen sind, in Form von Kuprosulfat durch chemische Reaktion aufgespeichert liegen, kann man diese Lösungstension im Gegensatz zur elektrolytischen die chemische Lösungstension nennen.

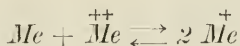
Die chemische Lösungstension des Kupfers hängt von seiner Konzentration ab. Ist es z. B. in Form einer Platinlegierung vorhanden, also verdünnt, so wird dieser verminderten Lösungstension

schon der Ausscheidungsdruck einer an Kuprosulfat noch nicht gesättigten Kuprisulfatlösung das Gleichgewicht halten. Umgekehrt geht hieraus hervor, dass zu jeder Konzentration an Kuprosulfat ein bestimmter Ausscheidungsdruck gehört. Zu der diesem Druck jeweils entgegenarbeitenden chemischen Lösungstension gehört anderseits wieder eine Legierung von ganz bestimmter Konzentration.

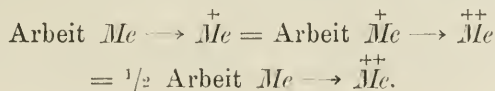
Im Verlaufe des Einstellungsvorganges also steigt mit der Konzentration der Lösung an Kuprosalz die Konzentration der Legierung an Kupfer. Der Maximalkonzentration an Kuprosalz entspricht die Maximalkonzentration an Kupfer, nämlich das reine Kupfer.

2. Der chemischen Lösungstension zufolge setzt sich der Elektrolyt in einen Gleichgewichtszustand mit dem Metall der Elektrode, zunächst in unmittelbarer Nähe der Elektrode sehr rasch¹, schliesslich unter geeigneten Bedingungen auch im übrigen Raume.

Dieser „eingestellte“ Elektrolyt ist nun in der Lage, das Potential z. B. des Kupfers auf Platin und jedenfalls auch auf alle andern jeweils edleren Metalle zu übertragen. Ich habe mich zur Erklärung bisher der Vorstellung bedient, es würden Spuren von Kupfer am Platin abgeschieden und damit dorthin der Lösungsdruck des Kupfers übertragen. Es ist jedoch nicht nötig, zum Verständnis der Potentialübertragung sich an diese Vorstellung zu klammern. Ist nämlich zwischen Metall und einer Metallsalzlösung durch die reversible Reaktion



unter Bildung der Maximalkonzentration an Metallosalz Gleichgewicht eingetreten, so kann man unmittelbar sagen²:



Es wird mit andern Worten die gleiche Arbeit gewonnen, d. i. dieselbe Spannungsdifferenz erhalten, gleichgültig, ob in diesem Falle metallisches Kupfer in den Elektrolyten übergeht oder ob Kupro-

¹ Diese damit verknüpfte Anreicherung an Salz, die eventuelle Vergrößerung der Molekülzahl dem übrigen Elektrolyten gegenüber ist jedoch wohl nicht identisch mit dem, was WARBURG, G. MEYER und NERNST über den höheren Salzgehalt an der Elektrode selbst annehmen. Vgl. KRÜGER, Zeitschr. f. phys. Chemie (1903) 45 S. 69.

² Vgl. ABEL, Zeitschr. f. Elektrochemie (1903) 9 S. 268.

sulfat zu Kuprisulfat sich oxydiert, aus diesem Grunde liegt das Potential im eingestellten Elektrolyten gewissermassen latent vor und kann auf Platin übertragen, am Platin zur Aeusserung gebracht werden. Denn es ist gleichgültig, ob ich im Falle einer eingestellten Lösung, aber auch nur in diesem Falle, am Platin ein Molekül Kuprosulfat zu Kuprisulfat sich oxydieren lasse, oder ob sich an der Kupferelektrode ein Kupfer in Kuprosulfat, oder ein halbes Kupfer in Kuprisulfat umsetzt.

Wir können also das Platin in der eingestellten Lösung und damit auch von vornherein das Kupfer als eine Elektrode auffassen, deren Potential durch das Verhältnis $\frac{[Cu SO_4]}{[Cu_2 SO_4]}$ gegeben ist.

Im Falle der Kupferelektrode sorgt die „chemische Lösungstension“ dafür, dass das Gleichgewichtsverhältnis hergestellt wird auf Kosten des als Bodenkörper dienenden Kupfers. An die Platinelektrode jedoch muss die Lösung in eingestelltem Zustand gebracht werden.

Die Beachtung der chemischen Lösungstension eines Metalles neben der elektrolytischen und der damit verknüpften Annahme einer gesättigten Lösung an elektrisch neutralen Metallmolekülen als Zwischenstufen zwischen dem festen Metallzustand und dem metallausscheidenden Gemisch von Metall- und Metallosalz, erleichtert es zu verstehen, dass sich bei der elektrolytischen Abscheidung die Metalle kristallisiert abscheiden, wozu die vorherige Existenz in gelöstem Zustand gehört.

Die gelöste Menge kann grosse Beträge annehmen, da hierbei keine elektrischen Verschiebungen eintreten, die dem Vorgang Halt gebieten. Geht Metall jedoch infolge der „elektrolytischen“ Lösungstension in Lösung, d. h. also mit positiven Ladungen, so entsteht eine Gegenkraft; diese wird „wegen der ungeheuren elektrostatischen Kapazität der Ionen einen ausserordentlich hohen Wert erlangen, noch ehe wägbare Mengen in Lösung gegangen sind“¹.

Zusammenfassung:

1. Bei Ausschluss äusserer Einwirkung werden die Potentialdifferenzen der ungeschlossenen Ketten: Metall — Metallsalzlösung — Platin langsam gleich Null; innerhalb weniger Stunden geschieht dies beim Schütteln.

¹ NERNST, Theoret. Chemie, 4. Aufl., 1903 S. 702.

2. Solche Metalle sind z. B. Kupfer, Quecksilber, Silber. Metall, das unedler ist als Wasserstoff, wie Zink, verhält sich anders, die Potentialdifferenz verringert sich nur bis auf den Betrag Metall — Metallsalzlösung — Wasserstoff.

3. Die besondere Untersuchung der Kette „Kupfer-Kupfersulfat-Platin“ ergibt:

Das Verschwinden der Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Platin rührt daher, dass der Potentialsprung am Platin allmählich den gleichen Wert annimmt, wie er am Kupfer von vornherein vorhanden war. Kupfer ändert sich also nicht, sondern nur das Platin.

4. Damit wird die erste Stütze dafür gewonnen, dass das sich bei Berührung von Kupfer und Kuprisulfat bildende Kuprosulfat für den Ausgleich wesentlich ist und dass die Ausbreitung dieses Salzes in der ganzen Lösung die Tendenz zur Kupferabscheidung und damit auch das Potential des Kupfers an das Platin überträgt.

5. Es wird gezeigt, dass die Kohlensäure ohne Einfluss auf die Uebertragung ist.

6. Die Richtigkeit der Auffassung über den Vorgang der Uebertragung wird bestätigt dadurch, dass der Temperatureinfluss sich in der von der Theorie verlangten Weise geltend macht.

7. Der endgültige Beweis für die Rolle des Kuprosulfats wird dadurch gewonnen, dass mit Hilfe verschieden an Kuprosulfat gesättigter Kuprisalzlösungen alle Potentiale vom Verschwinden des Sauerstoffpotentials ab bis zum Kupferpotential selbst auf das Platin aufgedrückt werden.

8. Es wird im Anschluss an die bisherigen Anschauungen die Erklärung gegeben, dass das Platin hierbei erst Sauerstoffelektrode, dann sauerstofffreie, eigentliche Platinelektrode, hierauf Legierungselektrode mit verschiedenem Kupfergehalt und schliesslich reine Kupferelektrode wird.

9. Es wird der Begriff der chemischen Lösungstension der Metalle entwickelt, dem der Metallausscheidungsdruck der Lösung das Gleichgewicht hält.

10. Mit letzterem wird dann die Entstehung der verschieden konzentrierten Legierungen des Kupfers mit Platin erklärt.

I. chemisches Institut
der Universität Berlin.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1907

Band/Volume: [15](#)

Autor(en)/Author(s): Fischer Franz

Artikel/Article: [Die chemische Uebertragbarkeit der Metallpotentiale und der chemische Lösungsdruck der Metalle. 1-37](#)