©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über das Potential der Metalle bei sehr kurz dauernder Berührung mit Elektrolyten[1]

H. Luggin.

Aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

1. Das Potential eines Metalles in einem Elekrolyten ist im Allgemeinen keine Constante, es pflegt mindestens kurze Zeit nach dem Eintauchen zu schwanken, selbst wenn man sorgfältigst gereinigtes Material zur Berührung bringt.

Diese zeitlichen Veränderungen wurden oft untersucht, man hat die Potentiale in recht verschiedenen Intervallen notirt, aber meines Wissens sind noch nie mit festen Metallen bei so kurzer Berührungszeit, wie dies hier geschieht, Versuche vorgenommen worden.

Nur bei Quecksilber vermochte man diese Zeit noch weiter herabzumindern, indem man das Metall mit grosser Geschwindigkeit aus capillaren Öffnungen in den Elektrolyten einfliessen liess und dabei den austretenden Quecksilberstrahl so justirte, dass der continuirliche Theil des Strahles die Flüssigkeitsoberfläche nur mit seinem Endpunkte berührte.

2. Die auf solche Weise mit Tropfelektroden gewonnenen Resultate veranlassten die vorliegende Untersuchung. Es zeigte sich nämlich, dass das Potential frisch gebildeter Quecksilberoberflächen bei fortgesetzter Berührung mit Elektrolyten continuirlich bis zu bestimmten Grenzwerthen steigt; dass man

---

[1] Ein Auszug dieser Arbeit ist bereits im akad. Anzeiger vom 21. Juli 1892 enthalten, die Versuche waren damals bis auf ein paar Controlversuche beendet.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

eine der Oberfläche anhaftende Wasserschicht entstellt worden sei.

4. Zunächst lasse ich eine Beschreibung des Mechanismus folgen, der die doppelte Bestimmung trug:

a) Das Eintauchen des Metallstückes in die Flüssigkeit zu besorgen, während das Metallstück mit dem Elektrometer verbunden war.

b) Gleich darauf die leitende Verbindung Metall—Elektrometer zu lösen, so dass das Elektrometer, nunmehr isolirt, die Ladung anzeigte, welche es beim Eintauchen des Metalles erhalten hatte.

Hiezu diente ein Hiecke'scher Fallapparat, der für den vorliegenden Zweck geeignet umgebaut wurde. Ein Gewichtsstück, das an einem dünnen Drahte hieng, konnte freigemacht werden, indem man den Draht durch einen Strom abschmolz; es fiel dann etwa 1·5 *m* tief und hatte im Falle die nöthigen Umschaltungen zu besorgen. Am Ende des Falles wurde es von einer Bremsvorrichtung aufgenommen, die den Stoss entsprechend milderte.

Dieses Gewichtstück trug auf vollkommen isolirender Stütze eine massiv aus Messing construirte Gabel *G* (Fig. 1) von der gezeichneten Form. Die Gabel ragte mit ihren horizontal gestellten Zinken über das Gewichtstück hinaus; ein feines, äusserst leicht bewegliches Kupferband führte von ihr frei durch die Luft zu einem Quadrantenelektrometer.

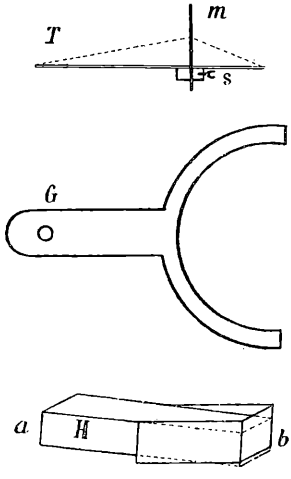

Fig. 1.

Vor dem Versuch wurden die Gabelzinken durch ein Brückenstück *T* überbrückt, ein leichtes Messingstreifchen, das auf seiner oberen Seite eine verticale Versteifungsrippe (punktirt gezeichnet) und auf der Unterseite ein etwas seitlich angebrachtes Metallklötzchen trug. Klötzchen und Messingstreifen waren von einer etwa $1^1/_2$ *mm* weiten verticalen Bohrung

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

durchsetzt; ein Schräubchen *s* ermöglichte es, den Drahtstift *m* aus dem zu untersuchenden Material in der Bohrung so zu befestigen, dass er etwa 1·5 *mm* nach unten aus der Bohrung herausragte.

Während das Gewichtstück mit der Gabel ungehindert fallen konnte, bis es auf der Bremsvorrichtung aufschlug, gelangte die Brücke *T* schon früher an eine Hemmung *H* und wurde von der Gabel getrennt. Der Draht *m* stiess nämlich auf ein parallelepipedisches, etwas schräg gegen den Horizont geneigtes Glasstück auf, und zwar am höheren Ende *a*; das etwas tiefere Ende *b* des Parallelepipeds war auf drei Seiten von aufgekitteten Glasplatten eingefasst, so dass ein flacher keilförmiger Trog gebildet wurde. Die ganze obere Seite des Parallelepipeds war mit einem Streifchen von dünnstem Cigarettenpapier belegt. Der Trog war mit ein paar Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, die stets das ganze Papierstreifchen durchfeuchtete.

Ein Metalldraht aus dem gleichen Material wie *m* führte vom Trog zur Erde.

Der Augenblick, wo der Stift *m* das Papier berührte und das Stück *T* noch gleichzeitig auf der Gabel aufruhte, reichte zur Ladung des Elektrometers hin. Dasselbe nahm eine Ladung an, die dem Potential des Drahtes *m* im ersten Augenblicke der Benetzung entspricht, und es behielt diese Ladung lange fast unverändert bei.

5. Das Elektrometer — ein Thomson'sches Originalinstrument — hatte das eine Quadrantenpaar zur Erde abgeleitet, das andere Paar mit der Gabel verbunden. Vor und nach jeder Messungsreihe wurde das Instrument mit einem Clark geaicht. Wird ein solches Instrument nur momentan mit einer Elektricitätsquelle verbunden, so ist der Ausschlag bedeutend geringer als bei dauernder Verbindung — jedenfalls absorbiren die Stützen einen Theil der Quadrantenladung. Indem ich die Capacität des Elektrometers durch ein paar vortrefflich isolirte Condensatorplatten vergrösserte, erzielte ich, dass die Ausschläge nur um etwa 20% zu klein ausfielen. Die betreffende Correctionsgrösse wurde bei jeder Messungsreihe aufs Neue ermittelt, indem ich bei einzelnen Versuchen die zu messende

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

aber auch durch Verkleinern der Berührungsdauer constante Resultate zu erzielen vermag, so dass eine gute Tropfelektrode in ein und demselben Elektrolyten ein ganz bestimmtes, vom Endzustande der dauernden Berührung oft sehr abweichendes Potential besitzt.

Das so beobachtete Anfangspotential ist nach einer Interpretation, die H. v. Helmholtz[1] den Erscheinungen gab, eine sehr wichtige Grösse, es ist das Potential der Flüssigkeit selbst.

Nach diesem Physiker müssen an der Grenzfläche in Berührung stehender Leiter, wenn sie verschiedenes Potential haben, elektrische Doppelschichten bestehen, welche den Gesetzen der Elektrostatik entsprechend Anziehung und Abstossung ausüben und die Grenzfläche der Leiter Spannungen unterwerfen, die beim Quecksilber als capillarelektrische Phänomene zu Tage treten.

König,[2] Ostwald,[3] Paschen[4] haben, ihre Methoden immer weiter verbessernd, den Beweis erbracht, dass gute Tropfelektroden aus Quecksilber gleiches Potential haben wie auf das Maximum polarisirte (also nach Helmholtz von ihrer Doppelschicht befreite) Quecksilberoberflächen. Gründe für oder gegen Helmholtz's Ansicht über Tropfelektroden treffen also auch die Doppelschichten-Theorie der capillarelektrischen Erscheinungen.

Es ist gewiss nicht selbstverständlich, dass bei Berührung von Metall und Flüssigkeit zuerst ein Zustand der Potentialgleichheit beobachtbar sein müsse. Gibt man auch zu, dass im Innern des Elektrolyten noch das Coulomb'sche Gesetz gelte, so könnten die Doppelschichten doch so schnell gebildet werden, dass die rascheste Beobachtung nichts wahrnimmt als das Potential einer vollkommen blanken und daher energischer Reaction unterliegenden Oberfläche.[5] Wenn man aber einmal

---

[1] Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandl. *2*, 925 (1881).
König, Wied. Ann., *16*, 1 (1882).

[3] Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem., *1*, 583 (1887).

[4] Paschen, Wied. Ann., *41*, 42 (1890); *43*, 568 (1891).

[5] Diese Anschauung haben Quincke, Exner und Tuma und Brown vertreten. — Quincke, Pogg. Ann., *153*, 175, 1874. — Exner und Tuma, Rep. d. Phys., *25*, 142 (1889). — Brown, Phil. Mag., 27, 387 (1889). — Ebenso Warburg, Wied. Ann., *41*, 1 (1890).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

annimmt, dass die Tropfelektroden das Potential des Elektrolyten besitzen, so wird man für feste Metalle bei ähnlich kurzer Berührungsdauer ein Gleiches voraussetzen dürfen; denn es ist nicht einzusehen, warum feste Metalle, besonders edle Metalle wie Silber und Platin, ihre Doppelschichten schneller bilden sollten als Quecksilber.

Die Ähnlichkeit zwischen den Tropfströmen und Strömen, die beim ungleichzeitigen Eintauchen von Metallen entstehen, ist schon oft betont worden, auch hat Paschen[1] mit einem rotirenden Platin- und Zinkrädchen Versuche angestellt, welche die Vermuthung zu bestätigen schienen.

3. Ich war demnach nicht darauf gefasst, das Potential der festen Metalle sofort nach dem Eintauchen meistens wenig abweichend von dem bei längerer Benetzung beobachteten zu finden. Man hat übrigens auch an Tropfelektroden, bei denen das Quecksilber fremde Metalle enthielt, stets Potentiale wahrgenommen, die vom Potential des ruhenden Amalgams nicht stark abwichen. Erst bei Tropfelektroden von so geringem Zinkgehalt, dass das Potential des Amalgams um fast 0·1 Volt niedriger war als das des reinen Zinkes, gab eine Paschensche Amalgamstrahlelektrode[2] ein nur um 0·1 Volt niedrigeres Potential als eine solche von Quecksilber (Ähnliches für Cadmium).

Es ist freilich noch eine ganz andere Auffassung der an festen Metallen beobachteten Phänomene möglich. Man könnte annehmen, dass jedes Metallstück sich an der Luft sofort mit einer Wasserhaut überziehe, dass also bei allen nachstehend beschriebenen Versuchen feuchte, bereits mit der Doppelschicht versehene Elektroden zur Berührung mit den Elektrolyten gebracht wurden.

Wie bei allen derartigen Versuchen mit blank gemachten Metalloberflächen haben jedenfalls auch hier atmosphärische Einflüsse eine Rolle gespielt, ich werde aber am Schlusse der Abhandlung (unter 9.) Gründe beibringen, die mich nicht glauben lassen, dass der Charakter der Erscheinungen durch

---

[1] Paschen, Wied. Ann., *41*, 69 (1890).
Paschen, Wied. Ann., *43*, 568 (1891).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

elektromotorische Kraft durch ein bekanntes Potential (ein Clark) vergrösserte oder verkleinerte; es wurden meist fünf bis sechs Versuche mit und ebensoviele ohne Zuschaltung eines Clark ausgeführt.

Bei derartigen Arbeiten ist es besonders nöthig, die Aufstellung durch leitende Schirme vor äusseren Influenzirungen zu schützen, selbst den Fussboden in der Nähe des Apparates leitend zu machen. Die Bestandtheile des Fallapparates waren grossentheils mit Stanniol überzogen, die gläserne Hemmung so weit nöthig mit Glycerin überstrichen, so dass die Stütze für die Gabel am Fallgewicht eigentlich der einzige Isolator war.

Wenn das Fallgewicht ohne aufgesetztes *T*-Stück zur Erde fiel, durfte das Elektrometer keine Ladung annehmen, ferner musste es nach dem Fallversuche das Potential Null aufweisen, wenn die Hemmung statt mit getränktem Papier mit zur Erde abgeleitetem Stanniol bedeckt wurde.

Der recht beträchtliche Widerstand des getränkten Papiers spielte bei der geringen Capacität des Elektrometers und des zugeschalteten Condensators keine merkliche Rolle. Es musste aber dafür gesorgt werden, dass der Übergangswiderstand zwischen der Gabel und dem Brückenstücke nicht zu gross ausfiel, denn wenn das Gewicht im Falle begriffen ist, drückt das Brückenstück nicht mehr durch die Schwere auf seine Unterlage. Darum wurden Klebwachskügelchen zu etwa 0·5 *mm* starken Fäden ausgewalzt und kurze Stücke dieser Fäden quer über die Enden der Brücke *T* gelegt, so dass sie dieselben auf der Gabel niederpressten.

Die Gabel und der kürzere Arm des Brückenstückes waren an der gemeinsamen Berührungsstelle mit Platin belegt, der längere Arm war am Ende so wie der betreffende Theil der Gabel mit Schellack überzogen (bei einigen Versuchen war die ganze Gabelzinke aus Hartgummi).

6. Das getränkte Papier war nur 0·07 *mm* dick, diese Schicht konnte der Draht durchdringen, bis er auf die Hemmung aufstiess, dazu brauchte er (aus der Fallgeschwindigkeit $V = 5\,m$ berechnet) 0·000014 Secunden, dann folgte noch ein kurzer Augenblick, in dem sich der Stoss durch den Draht und den

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

kürzeren Brückenarm fortpflanzte, hierauf hörte der Contact mit der Gabel auf.

Die angegebene Ziffer gibt eine untere Grenze für den Zeitraum der gegenseitigen Berührung von Metall und Elektrolyt, auf den sich die Elektrometerangabe bezieht.

Eine obere Grenze wurde durch directe Messung gewonnen

Der Fallapparat wurde nämlich dazu benützt, einen Condensator von bestimmter Capacität durch vorübergehende Verbindung mit der Erde theilweise zu entladen; bei diesem Versuche war das getränkte Papier auf der Hemmung durch ein zur Erde abgeleitetes Stanniolblatt ersetzt.

Aus der Capacität des Condensators (0·1 Mikrofarad), aus dem (durch bekannte Widerstände vermehrten) Widerstande der durch den Fallapparat zwischen Condensator und Erde hergestellten Verbindung (1340 Ohm) und dem Verhältniss 0·617 des nach dem Fallversuche beobachteten Potentials zum ursprünglich vorhandenen ergab sich die Zeit der Schliessung gleich 0·000065 Secunden. Ich bezeichne diese Zeit als eine obere Grenze für die gesuchte Berührungsdauer: denn für diesen Versuch waren die Übergangswiderstände viel zu bedeutend, um noch ein sicheres Resultat zu ermöglichen, wenn ich das Brückenstück in der gewohnten Weise auf der Gabel befestigte; ich musste vielmals grössere Wachsmassen verwenden, dadurch sank der Widerstand im Fallapparat auf rund 400 Ω (aus Versuchen berechnet, bei denen verschiedene bekannte Widerstände zugeschaltet wurden), dadurch wurde aber jedenfalls auch die Berührungsdauer verlängert.

7. Die vollkommensten Tropfelektroden wurden von Paschen[1] verwendet, bei ihnen war die Zeit der Berührung zwischen Quecksilber und Elektrolyt höchstens 0·0000123 Secunden, das ist jedenfalls eine noch viel kleinere Zeit. Derselbe Physiker hat auch Messungen angestellt, wie sich das Potential des Quecksilbers mit der Berührungszeit ändert.

Ich entnehme seiner Abhandlung die Daten der folgenden Tabelle:

Paschen, Wied. Ann., *41*, 801 (1890).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Elektrolyt	$\tau = 0{\cdot}001''$	$\tau = 0{\cdot}002''$	$\tau = 1{\cdot}5''$	$\tau = 3''$	Elektrom. Kraft Hg—Elektrolyt
$ZnSO_4$ conc.	0·083	0·101	0·699	0·713	0·685 Volt
H_2SO_4 conc.	0·215	0·314	0·806	0·857	0·977
HCl verd.	0·601	0·967	0·975	0·988	0·582
$CuSO_4$ conc.	0·231	0·248	0·622	0·846	0·269

Darin bezeichnet die erste Colonne den Elektrolyten, die letzte Colonne gibt die »Endladung« d. h. das Potential einer ruhenden Quecksilberoberfläche, bezogen auf eine Strahlelektrode (dies der Name, den Paschen seinen Tropfelektroden gibt); die Colonnen 2, 3, 4, 5 geben in Bruchtheilen der Endladung und für die am Kopf angegebenen Berührungszeiten das Potential einer Quecksilberoberfläche, bezogen auf eine Strahlelektrode. Man sieht also, dass das Potential einer Quecksilberoberfläche selbst nach 0·002 Secunden meistens noch dem Anfangszustande viel näher ist als dem Endzustande.[1]

8. Ich lasse zunächst einige Ziffern folgen, welche in der unter (4) und (5) beschriebenen Weise gewonnen wurden, und bemerke nur zuvor, dass die Oberflächen der Fallelektroden

---

[1] Anmerkung. Wenn man ruhendes Quecksilber auf das Maximum polarisirt, so ändert es, wie ich mich mehrfach überzeugte, sein Potential viel langsamer, als hier angegeben wird.

Man könnte durch diesen und andere Umstände zur Annahme verleitet werden, dass die Tropfelektroden ihr so stark negatives Potential der raschen Dehnung der Oberfläche verdanken. Es lässt sich aber einfach zeigen, dass Quecksilberoberflächen, die gar nicht gedehnt werden, doch auch sofort nach der Benetzung ähnliche Potentiale haben.

Ich liess Quecksilber aus einem 1·5 *m* hohen Rohre durch eine feine Spitze in verdünnte Schwefelsäure fallen und stellte dabei die Spitze so hoch, dass der Quecksilberstrahl sich schon in der Luft in Tröpfchen auflöste und erst ein paar Centimeter tiefer die Schwefelsäure erreichte. Wurde nun ein Platindraht etwa 2 *cm* unter der Oberfläche in den Regen der Quecksilbertröpfchen gebracht, so ging sein ursprünglich stark positives Potential sofort in ein negatives von —0·2 Volt (auf ruhendes Quecksilber bezogen) über.

Wenn man die Säure abheberte, so dass ihre Oberfläche dem Drahte immer näher rückte, so erreichte das negative Potential den dreifachen und vierfachen Werth.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

vor jedem Versuche mit destillirtem Wasser abgespült, durch gelindes Erwärmen getrocknet und dann blank gefeilt wurden (natürlich jedes Metall mit einer separaten Feile). Metallstaub, der manchmal vom Feilen her auf der Oberfläche blieb, wurde mit frisch über der Flamme getrocknetem Filtrirpapier entfernt.

$V_\tau - V_T$ gibt den Betrag, um den das Potential V_τ einer momentan zur Berührung gebrachten Elektrode höher ist, als das V_T einer dauernd in die Flüssigkeit tauchenden.

Ich erhielt für Kupfer in Kupfersulfat (conc.)

$$V_\tau - V_T = -0 \cdot 032 \pm 0 \cdot 003 \text{ Volt};$$

Silber in Salzsäure (conc. Säure auf $^1/_8$ verdünnt)

$$V_\tau - V_T = -0 \cdot 055 \pm 0 \cdot 012 \text{ Volt};$$

Silber in Natriumcarbonat (conc. Lösung auf $^1/_8$ verdünnt)

$$V_\tau - V_T = -0 \cdot 049 \pm 0 \cdot 015 \text{ Volt}.$$

Die weiteren Versuche wurden mit etwas veränderter Anordnung durchgeführt.

Die Metalldrähte, welche in das Brückenstück eingesetzt wurden, ragten nämlich nach unten ein paar Centimeter weit vor; bei den biegsamen Metallen Pb, Ag, Pt wurde ein entsprechend langer Neusilberdraht in das Brückenstück eingeklemmt, an dessen Ende ein wenige Millimeter langes Stück des zu untersuchenden Metalles angelöthet wurde.

Die Reinigung wurde bei Zn, Al, Ag in der oben beschriebenen Weise vorgenommen; das Platin wurde nur abgespült und dann ausgeglüht; der Stahldraht war glashart gemacht, seine Seitenflächen waren mit Schellack überzogen, er wurde unmittelbar vor dem Versuche in passender Länge abgebrochen, so dass er stets mit frischer Bruchfläche auf die Hemmung fiel.

Als Hemmung diente eine kreisrunde, horizontale Glasplatte von etwa $1^1/_2$ *cm* Durchmesser, die von einem etwas weiteren verticalen Glasrohr umschlossen war. Die Anordnung hatte den Vortheil, dass das Brückenstück beim Aufschlagen nicht von der Hemmung fortgeschleudert wurde, dass also das Metall des Drahtes *m* mit der Hemmung und folglich auch mit

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Flüssigkeit in Berührung blieb; ich konnte nun nach beendeter Elektrometerablesung von V_τ das Potential V_T des Drahtes bei dauernder Benetzung bestimmen.

Die Potentiale beziehen sich bei den Versuchen mit Schwefelsäure auf in Schwefelsäure tauchende Bleidrähte, bei denen mit Salzsäure auf in die Säure tauchende Silberdrähte.

Die Säuren wurden aus concentrirter Säure durch Verdünnung auf $^1/_8$ der ursprünglichen Concentration hergestellt.

Bei den mit α bezeichneten Versuchen lag mit Säure getränktes Papier auf der Hemmung, bei den mit β bezeichneten reichte die Flüssigkeit bis über die Hemmung und war auch die Fallhöhe geringer, so dass die Flüssigkeit das fallende Metall 0·01 Secunden lang benetzte, bis die Verbindung mit dem Elektrometer unterbrochen wurde.

Die Werthe der zweiten und vierten Colonne für die Potentiale der dauernd benetzten Metalle sind der Vollständigkeit halber wiedergegeben; ich lege wenig Werth darauf, zumal ich nur das Silber für rein halte.

		Schwefelsäure verd.		Salzsäure verd.		V
		$V_T - V_{\text{Blei}}$	$V_\tau - V_T$	$V_T - V_{\text{Silber}}$	$V_\tau - V_T$	
1 α	Zn	−0·442 Volt	+0·053±0·005	−1·015	+0·048±0·005	+0·51
2 α β	Al	−0·152	−0·304±0·022 −0·080±0·019	−0·830	−0·227±0·035	+0·22
3 α β	Fe (Stahl)	+0·0991	+0·324±0·034 +0·115±0·017	−0·424	+0·419±0·017	+0·06
4 α β	Pb	0·000	+0·042±0·042 +0·028±0·030	−0·507	+0·021±0·005	−0·10
5 α β	Ag	+0·867	−0·039±0·027 +0·008±0·022	0·000	−0·055±0·012 [1]	−1·01
6 α β	Pt	+1·114	+0·098±0·010 +0·099±0·007	+0·494	+0·223±0·028	

[1] Der Werth ist den vorhergehenden Angaben entnommen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Hier handelt es sich um die in Colonne 3 und 5 angegebenen Veränderungen des Potentials $V_\tau - V_T$, welche mit den Ziffern der sechsten Colonne bis zu gewissem Grade harmoniren sollten. Colonne 6 enthält nämlich die Potentialdifferenzen,[1] welche zufolge der Helmholtz'schen Theorie den Metallen in normalen Lösungen normal dissociirter Salze zukommen. Die Zahlen sind vom Metall zur Flüssigkeit gerechnet, so dass das Potential des Metalles gleich Null gesetzt ist. Nach der Theorie sollte V_τ das Potential der Flüssigkeit selbst sein; das Potential V_T des Metalles bei dauernder Berührung mit der Flüssigkeit weicht allerdings in den vorliegenden Fällen oft stark vom Potential des Metalles in normalen Lösungen seiner normal dissociirten Salze ab.

9. Ich könnte einem Versuche nicht beistimmen, diese Widersprüche durch die Annahme zu erklären, dass Metalle an der Luft immer feucht, also schon mit einer Doppelschichte versehen seien.

Ich habe nämlich Elektrolyte in kurz dauernde Berührung mit Quecksilber, das schon längere Zeit der Luft ausgesetzt war, gebracht und bei den Versuchen nichts bemerkt, was auf das Vorhandensein einer Doppelschicht auf der scheinbar trockenen Fläche schliessen liesse.

Eine Zinkspange Z, über welche ein auf der unteren Fläche kreisrunder Knopf aus Hartgummi geschoben war, wurde als Brückenstück verwendet; der Knopf K war mit in Schwefelsäure (concentrirte Säure wurde auf ein Zehntel verdünnt) getränktem Papier überzogen, das bis an das Zink reichte. Ein eiserner Napf N, dessen Boden mit Platin ausgekleidet war und in dem ein flacher Ebonitring von 2·5 *mm* innerem Durchmesser steckte, diente als Hemmung. Der cylindrische Raum im Innern des Ringes wurde so mit Quecksilber gefüllt, dass die Kuppe eben merklich vorsah.

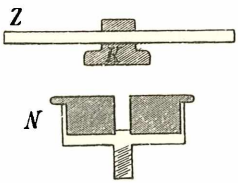

Fig. 2.

Der Napf war zur Erde abgeleitet. Wenn das Brückenstück auf der Hemmung dauernd auflag, musste das Zink eine Ladung

---

Aus Ostwald's Lehrbuch, 2. Bd, 946, entnommen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zeigen, die der Combination $Zn|H_2SO_{4\,verd.}|Hg_{ruhend}$ entsprach. Da auch zwischen dem Elektrometer und dem Kupferband, das zur Gabel führte, eine gleiche, aber entgegengesetzt gerichtete Combination $Zn|H_2SO_{4\,verd.}|Hg_{ruhend}$ dauernd eingefügt wurde, gab das Elektrometer keinen Ausschlag, wenn man unter solchen Umständen das Zink des Brückenstückes durch einen Draht mit der Gabel verband.

Anders bei Fallversuchen, also bei nur momentaner Berührung des Brückenstückes mit dem Quecksilber des Napfes: Hier trat am Quecksilber eine elektromotorische Kraft von 0·78 Volt im Sinne des Tropfstromes auf, wenn man trockenes Quecksilber im Napf hatte (selbst ein vorübergehendes Anhauchen der Quecksilberkuppe schien das Resultat nicht zu ändern).

Wurde das Quecksilber schon vor dem Versuche mit Schwefelsäure befeuchtet, so gab das Elektrometer 0·56 Volt, die Dehnung des Quecksilbers spielte also bei den Versuchen auch eine Rolle.

Die Berührungszeiten lagen unter 0·002 Secunden; die Abweichungen unter den gewonnenen Potentialwerthen waren so bedeutend, dass ich viele Versuche machen musste. Elektrostatische Einflüsse waren vermieden, da ich den Ebonitnapf vor dem Einfüllen des Quecksilbers stets durch eine Flamme zog.

Wenn statt des Quecksilbers Zinkamalgam im Napf war, blieb der Tropfstrom aus und Fall- und Dauerversuch gaben gleiche Werthe.

Es war noch eine weitere Prüfung der vorliegenden Frage möglich: Gesättigte Lösung von Cyankalium erzeugt einen schwachen, entgegengesetzt gerichteten Tropfstrom als Schwefelsäure, man nimmt vom Standpunkte der Helmholtz'schen Theorie an, dass Quecksilber und KCn fast gleiches Potential hätten und dass hier die Doppelschicht ausnahmsweise auf Seite des Quecksilbers negativ und auf Seite der Lösung positiv sei. Wäre also Quecksilber an der Luft bereits mit einer Doppelschicht behaftet, so müsste es dieselbe bei Benetzung mit Cyankalium gegen eine entgegengesetzt gerichtete vertauschen, und das derart benetzte Quecksilber

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

müsste gegen dauernd in Cyankalium befindliches um mindestens +0·9 Volt positiv sein.

Fallversuche ergaben aber für trockenes Quecksilber im Mittel um 0·074 Volt niedrigere Potentiale als für vorher schon mit Cyankalium benetztes. Auch bei diesen Versuchen schwankten die Resultate beträchtlich.

10. Wenn man Zweifeln gegen die Richtigkeit der Doppelschichtentheorie unzugänglich ist, so muss man zur Annahme greifen, dass die Capacität der Doppelschichten beim Quecksilber ungleich grösser sei als bei den andern Metallen, derlei ad hoc construirte Annahmen mussten der Theorie schon in zahlreichen Fällen helfen.

Von einem andern Gesichtspunkte aus wäre eine Verschiedenheit zu erwarten je nachdem, ob das benetzte Metall durch nascirenden Wasserstoff reducirt wird oder nicht. Die stark elektronegativen Metalle werden sich nämlich unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung ungehemmt lösen, so dass die Concentrationsverhältnisse auf der Oberfläche und hiemit die Potentialdifferenz Flüssigkeit—Metall alsbald stationär werden, wenn nicht absorbirte Gase oder secundäre, langsamer verlaufende chemische Processe Potentialschwankungen herbeiführen. Bei der erstgenannten Classe der Metalle aber müsste der Lösungsprocess aufhören, sowie sich die ersten Spuren von freiem Wasserstoff bemerkbar machen, dies ist der Fall der Quecksilbertropfelektrode. Die festen Metalle Silber und Platin zeigen die Erscheinung nicht, wahrscheinlich verhindert der von der Oberfläche absorbierte Sauerstoff die Bildung freien Wasserstoffs.

11. Durch die vorliegende Untersuchung wurden die Potentiale von verschiedenen festen Metallen (darunter auch von zwei Edelmetallen) nach sehr kurz dauernder Berührung mit Elektrolyten ermittelt.

Die Berührungszeiten sind vergleichbar mit den Zeiten, welche bei den Quecksilber-Tropfelektroden in Frage kommen.

Die gewonnenen Resultate stehen mit Allem, was man nach der Doppelschichtentheorie auf Grund der Versuche mit Tropfelektroden erwarten durfte,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

in einem entschiedenen Widerspruch, der nur durch willkürliche Hypothesen beseitigt werden könnte.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch Herrn Prof. Dr. Pfaundler, dem Vorstande des physikalischen Institutes, der mir die Mittel zur vorliegenden Untersuchung freundlichst zur Verfügung stellte, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1893

Band/Volume: 102_2a

Autor(en)/Author(s): Luggin Hans

Artikel/Article: Über das Potential der Metalle bei sehr kurz dauernder Berührung mit Elektrolyten. 913-926