

Über den Sitz der Potentialdifferenzen in Tropf- elektroden und im Capillarelektrometer

von

Stefan Meyer.

(Mit 5 Textfiguren.)

Zur Erklärung der capillar-elektrischen Erscheinungen sind zwei Theorien aufgestellt worden. Die erste von Lippmann¹ angebahnte, von Helmholtz² durchgeführte sogenannte Doppelschichtentheorie führt, unter Annahme eines conservativen Systems, zu dem Schlusse, dass Quecksilber, welches mit einem Elektrolyten in Berührung steht, gleichzeitig mit dem Maximum seiner Oberflächenspannung das Potential des angrenzenden Elektrolyten annehmen müsse.

Auf Grund dieser Anschauungen hat Ostwald³ die Tropf-
elektroden zur Bestimmung der Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten eingeführt. Vorher hatte König⁴

¹ Pogg. Ann. 149, S. 546.

Wiss. Abh. I, S. 925. Zu ähnlichen Resultaten gelangte auch M. Garbe, C. 99, p. 123.

² Zeitschr. f. phys. Chemie, I, S. 583.

³ Wied. Ann. 16, S. 35. Hier findet sich auch eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur bis dahin. Von späteren Arbeiten sind hauptsächlich zu nennen:

F. Exner und J. Tuma, Diese Sitzungsber., 97, S. 923.

Bichat et Blondlot, C. 100, p. 791.

Pellat, C. r. 104, p. 1099 und C. 108, p. 667.

Paschen, W. A. 41, S. 42 und S. 186, W. A. 43, S. 576.

F. Braun, W. A. 41, S. 449.

F. Exner, Diese Sitzungsber., 100, S. 607; 101, S. 627 und S. 1436; 103, S. 845.

experimentell schon Helmholtz's Theorie zu bestätigen gesucht. Paschen¹ hat an Ostwald's Elektroden eine nicht unerhebliche Verbesserung durch Correction ihrer Einstellung angebracht. Wie gross aber das Misstrauen gegen dieselben trotz ihrer Vervollkommenung ist, ist bekannt. Unter den zahlreichen Äusserungen möchte ich bloss diejenige von Nernst:² »Da aber bekanntlich die Tropfelektroden bei der Untersuchung der zwischen verschiedenen wässerigen Lösungen wirkenden Potentialdifferenzen bisher stets total fehlerhafte Resultate gegeben haben. erwähnen und einen Ausspruch citiren, den Ostwald³ selbst gethan hat: »Auch scheint, nachdem ich vor 10 Jahren zuerst eine solche Bestimmung der absoluten Potentiale der Metalle ausgeführt hatte, kaum ein Fachgenosse sich rückhaltslos von der Richtigkeit jenes Schlusses überzeugt zu haben. .

Die zweite, chemische, Theorie wurde in einer Arbeit von F. Exner und J. Tuma⁴ begründet. Nach dieser sollte Quecksilber im Maximum seiner Oberflächenspannung, also im reinsten Zustande, gerade die grösste Neigung zu chemischen Veränderungen und somit auch die höchste Potentialdifferenz gegen den Elektrolyten haben. Nach dieser Anschauung kann die tropfende Elektrode nie das Potential des Elektrolyten annehmen und auch im Capillarelektrometer müsste der grösste Potentialsprung zwischen der Schwefelsäure und der auf das Maximum polarisirten capillaren Quecksilberoberfläche bestehen.

Ein Vermittelungsversuch zwischen beiden Theorien wurde von Warburg⁵ unternommen. Nach seiner Ansicht

Warburg, W. A. 38, S. 320 und W. A. 41, S. 1.

J. Brown, Phil. Mag. 27, p. 384.

Gouy, C. 114, p. 22 und p. 211.

G. Meyer, W. A. 45, S. 508 und W. A. 53, S. 845.

Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chemie, 15, S. 1.

Luggin, Zeitschr. f. phys. Chemie, 16, S. 677.

Schreiber, W. A., 53, S. 109.

¹ Wied. Ann., 41, S. 42.

² Jahrbuch für Elektrochemie, I, S. 39.

³ Zeitschr. für Elektrochemie, II, S. 130.

⁴ Diese Sitzungsber., 97, S. 923.

⁵ W. A. 41, S. 1.

bestehen die Erscheinungen der »Ladungsstromtheorie« und die der »Leitungsstromtheorie« nebeneinander.

Zuletzt hat Luggin¹ auf Grund seiner Arbeiten die Vor- und Nachtheile der beiden Auffassungsweisen zusammengestellt. Er fand die Existenz des abfallenden Astes der Lippmann'schen Curve direct an das Auftreten von Wasserstoff gebunden und zeigte, wie auch schon Andere² vor ihm, durch die Helmholtz'sche Theorie kaum erklärbare Änderungen der Maxima der Oberflächenspannung des Quecksilbers mit dem Elektrolyten. Die Schwierigkeiten der chemischen Theorie sieht er darin, »dass die Capillarconstante oft ein und dieselbe Function des Potentials ist, während sehr verschiedene chemische Vorgänge an der Oberfläche stattzufinden scheinen«. Schliesslich führt er eine sehr beachtenswerthe neue Anschauungsweise ein. Man hätte sich nach derselben vorzustellen, dass der kathodisch polarisirende Strom »lediglich die Bildung von Wasserstoffgas vorbereite«. »Die Grenze, bei der Wasserstoffbildung merklich wird, muss dann für verschiedene Körperclassen wechseln«.

Die folgenden Untersuchungen beschäftigen sich mit zwei Fragen. Man erhält bekanntlich aus der Combination: Tropfendes Quecksilber, verdünnte Schwefelsäure, Quecksilber, einen dauernden Strom, der sich mittelst eines Galvanometers messen lässt. Einen gleichgerichteten, bei weitem stärkeren erhält man nun, wenn man Amalgame von Zink oder Zinn in die Tropfelektrode füllt und die Kette: Tropfendes Amalgam, Schwefelsäure, ruhendes Quecksilber bildet, wohingegen sich z. B. für: Tropfendes Zink-Amalgam, Schwefelsäure, Zink, nur mehr oder minder lebhaftere Schwankungen der Galvanometernadel um die Null-Lage zeigen.³ Zunächst soll untersucht werden, ob die Energiequelle, die diese Ströme liefert, mechanischen oder chemischen Ursprunges sei. Hiezu wurde beobachtet, ob man für Paschen's Einstellung thatsächlich immer die grösste Potentialdifferenz erhält. Handelte es sich um mechanische

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 15, S. 702.

² So Gouy, C. r. 114, p. 211.

³ Es hat dies schon Pellat, Ann. d. ch. et ph. (6), Bd. 19, gezeigt.

Ursachen, so müsste der Gang der Erscheinungen unabhängig von der Natur der tropfenden Flüssigkeit verlaufen. Nimmt man aber Amalgame statt Quecksilber in die Tropfelektrode, so kehrt sich der Sinn um, man erhält Minima.

Die zweite Aufgabe bestand darin, zu zeigen, wo in Tropfelektroden und im Capillarelektrometer die Potentialdifferenzen zu suchen sind, und ihre Grössenordnung festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde unter Beibehaltung aller übrigen Bedingungen bloss die tropfende Flüssigkeit oder bloss der Elektrolyt variiert. Dann wurden unter Zuhilfenahme einer als gegeben betrachteten Potentialdifferenz Kupfer | Kupfersulfatlösung die einzelnen Differenzen in Tropfelektrode und Capillarelektrometer zu messen unternommen und schliesslich die

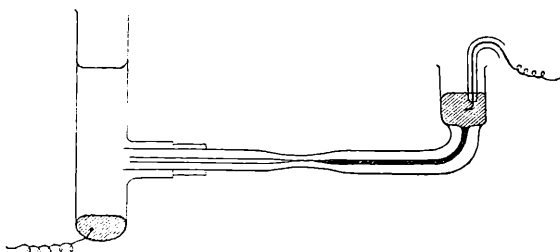


Fig. 1.

Combination Platin | Elektrolyt untersucht, da es sich ergab, dass, wenn diese gleiche Null zu setzen ist, die Potentialdifferenz von circa 0·8 Volt — die auch den Unterschied zwischen den Zahlen von F. Exner und J. Tuma einerseits und den übrigen Autoren anderseits darstellt — zwischen dem tropfenden Quecksilber und dem Elektrolyten liegen muss.

Von den im Verlaufe der Arbeit zur Verwendung gelangten Apparaten möchte ich ein Capillarelektrometer erwähnen, dessen ich mich ausser dem Lippmann'schen verticalen bediente. Man erhält dasselbe durch eine kleine Veränderung aus demjenigen, welches Ostwald¹ als horizontales angegeben hat. Man braucht nämlich das dickwandige Thermometerrohr (Fig. 1)

¹ Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physico-chemischer Messungen, S. 243.

bloss in der Mitte ein wenig auszuziehen und den Quecksilbermeniscus in den Conus durch entsprechende Neigung des Apparates einzustellen, um ein mit dem verticalen Elektrometer an Empfindlichkeit wetteiferndes Instrument zu haben, das gleichzeitig die Vortheile des horizontalen Capillarelektrometers besitzt. Dasselbe ist allerdings, wie übrigens alle anderen Capillarelektrometer auch, nur für Nullmethoden geeignet und verlangt für genaue Messungen ein Mikroskop.

Zunächst wurden Tropfelektroden untersucht und hiezu folgende Anordnung gegeben.

Die Messung geschah durch Compensation. Das sonst stets durch u (Fig. 2) in sich geschlossene Capillarelektrometer wird durch die Tropfelektrode und die compensirende, der Batterie B^1 entnommene Potentialdifferenz geschlossen. Da die Widerstände dieses Kreises alle zusammen gegen den sehr grossen des Schwefelsäurefadens in der Capillare des Elektrometers C zu vernachlässigen sind, darf sich, falls die Potentialdifferenzen in der Tropfelektrode durch die compensirende eben aufgehoben sind, bei Öffnen des Schlüssels u das Quecksilber im Capillarelektrometer nicht aus seiner Stellung verschieben, was durch Regelung des Verhältnisses $W_1/(W_1 + W_2)$ leicht zu bewerkstelligen ist. Diese letzteren Widerstände wurden so gross gewählt, dass dagegen der innere Widerstand der Elemente vernachlässigt werden konnte. Das Gefäss unter der Tropfelektrode konnte durch einen Zahntrieb an dem Tische, auf den es gestellt war, gehoben und gesenkt, und so die Ostwald'sche und Paschen'sche Einstellung gegeben werden. Als positive Potentialdifferenz gilt im Folgenden jene, die der

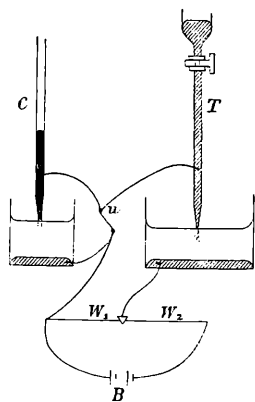


Fig. 2.

Richtung tropfendes $\text{Hg}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$ entspricht.

¹ Es wurden Daniell zu 1.075 Volt verwendet.

Über die Einstellungen nach Ostwald und Paschen.

Ostwald liess seine Tropfelektrode so tropfen, dass die Spitze innerhalb des Elektrolyten sich befand. Paschen stellte so ein, dass der Zerreisspunkt eben die Flüssigkeitsoberfläche berührte. Das Quecksilber tritt geschlossen aus der Capillare aus, der Strahl verliert aber bald seine Continuität, um sich in Tropfen aufzulösen. Die Länge des geschlossenen Strahles hängt naturgemäss von der Druckhöhe des Quecksilbers und der Form und Grösse der Ausflussöffnung ab. Die Potentialdifferenzen zwischen der Tropfelektrode und dem Elektrolyten hängen nun, wie sich zeigt, von der Länge des geschlossenen Strahles ab, der in den Elektrolyten taucht.

So fand ich für in sehr verdünnte¹ Schwefelsäure tropfendes Quecksilber die Potentialdifferenz von Ostwald's zu Paschen's Einstellung allmählig steigend für zwei verschiedene Tropfelektroden in Volt:

Ostwald	Paschen	
0·47 ²	0·77	I α)
0·51	0·77	I β)

Paschen's Einstellung ergibt hier ein Maximum und es sind nur nach dieser vergleichbare Resultate für verschiedene Tropfelektroden³ erhältlich. Nicht immer aber ergeben diese Zahlen, wie in diesem Falle, für Quecksilber in Schwefelsäure das Maximum der so erreichbaren Potentialdifferenz. Lässt man Zink- oder Zinn-Amalgame⁴ tropfen, so erhält man in Volt

	Ostwald	Paschen	
Zink-Amalgam.	0·07	0·02	II)
Zinn-Amalgam.	0·008	±0·0001	III)

¹ Vom specifischen Gewichte unter 0·01 g.

² Diese Zahl kommt der von Moser, Monatshefte f. Chemie, VIII, S. 509, gefundenen Grösse nahe. Moser hatte offenbar einen ziemlich langen, geschlossenen Strahl ganz im Elektrolyten eingetaucht.

³ So werden auch, worauf schon Paschen verwiesen hat, die Differenzen erklärlich, die Ostwald bei Änderungen der Druckhöhe etc. in seiner ersten bezüglichlichen Arbeit constatirte.

⁴ Circa 0·60/10 Zink, respective Zinn.

In den folgenden Versuchen liess ich nach Fig. 3 Amalgame durch Schwefelsäure, unter der sich Quecksilber befand, und umgekehrt Quecksilber durch Schwefelsäure, unter der Amalgame waren, tropfen, derart, dass die fallenden Tropfen durch das innere Gefäss aufgefangen und so von dem abgeleiteten Quecksilber (Amalgam) getrennt waren.

Man findet dann in Volt:

	Ostwald	Paschen	
Zink-Amalgam Schwefelsäure Quecksilber.	1·39	1·34	IV)
Zinn-Amalgam Schwefelsäure Quecksilber.	0·82	0·81	V)
Quecksilber Schwefelsäure Zink-Amalgam.	-0·99	-0·71	VI)
Quecksilber Schwefelsäure Zinn-Amalgam.	-0·41	-0·16	VII)

Für sämtliche Combinationen ergab sich also für tropfendes Amalgam ein Minimum, für tropfendes Quecksilber ein Maximum für die Paschen'sche Einstellung.

Bei Annahme eines chemischen Angriffes werden obige Zahlen leicht verständlich. In den Fällen I), VI) und VII) hat man sich vorzustellen, dass das eintauchende Stück des geschlossenen Strahles von einer Schicht der Quecksilberverbindung umgeben ist. Im Augenblicke des Zerreissens wird sich diese Schicht auch um die neu gebildeten Oberflächen zu schliessen suchen, und es werden je nach dem Grade der Ausbildung derselben reinere oder

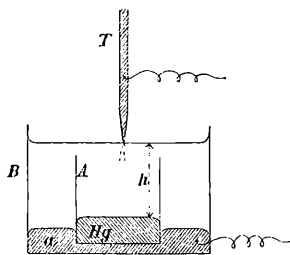


Fig. 3.

minder reine Oberflächen entstehen. Die Abhängigkeit von der Tropfgeschwindigkeit ist einleuchtend. Bei der Paschen'schen Einstellung bietet das Quecksilber als Berührungsfläche dem Elektrolyten nur den Zerstäubungspunkt dar, die Oberfläche ist dort am reinsten, die Potentialdifferenz am grössten.

Diese Erklärung gilt für die Fälle, in denen Quecksilber in der Tropfelektrode war — in VI) und VII) zeigt sich die Änderung entsprechend dem Vorzeichen von entgegengesetztem Sinne als in Iβ) — und es ergab sich in allen diesen Fällen dieselbe Steigerung von: 0·26, 0·26, 0·25 Volt.

Diese Änderung kann nicht durch Wechsel des Widerstandes hervorgerufen sein, da auch bei bedeutenden Änderungen der Flüssigkeitshöhe h sich dieselben Werthe ergeben. Der mittelst eines Differentialgalvanometers gemessene Strom nimmt gleichfalls gegen die Paschen'sche Einstellung zu, und zwar bei meinen Beobachtungen von 7—10 Scalentheilen.

In den vier Fällen II) bis V) hingegen steigt offenbar die Potentialdifferenz mit der Menge des dem hier viel intensiver wirkenden chemischen Angriffe dargebotenen Menge von Zink oder Zinn. Das von mehreren Beobachtern gefundene Resultat, dass nach einigen Versuchen mit derselben Elektroden-Flüssigkeit sich diese Potentialdifferenzen denen des Quecksilbers nähern, rührt einfach daher, dass die im Amalgam enthaltenen Metalle herausgelöst wurden.

Über eine Fehlerquelle bei den Messungen mit Tropfelektroden.

Der Fall der Tropfen ist nicht ohne Einfluss auf das unter dem Elektrolyten befindliche Quecksilber und bietet eine ziem-

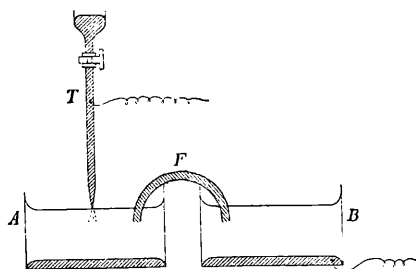


Fig. 4.

lich constante Fehlerquelle wohl in allen bisher getroffenen Anordnungen der Messungen mit Tropfelektroden. Man erhält nämlich nicht die gleiche Potentialdifferenz, wenn man das untere Quecksilber des Gefäßes A,

wie in Fig. 2, direct ableitet oder ein zweites Gefäß B durch einen leitenden Bügel (ein mit dem gleichen Elektrolyten gefülltes Rohr oder einfacher ein getränktes Filtrirpapier) mit A verbindet und erst aus dem Quecksilber dieses Gefäßes ableitet. So ergibt sich beispielsweise für

Ableitung aus	
A	B
0·77 Volt	0·71 Volt
0·77	0·72.

Um dies näher zu prüfen, wurde das Gefäss *B* mit Kupfersulfatlösung gefüllt und durch Kupfer zu einer Seite des Elektrometers, das Quecksilber im Gefässe *A* zu dessen anderer Seite abgeleitet. Tropfte das Quecksilber der Elektrode nicht, so erhielt ich 0·20 Volt, liess ich dieselbe tropfen, bekam ich den Werth 0·14 Volt, also wie oben eine Änderung von ungefähr 0·06 Volt. Die auffallenden Tropfen wirken demnach wie mechanische Störungen, zum Beispiel Umrühren mit einem Glasstabe, wie sie schon Lippmann¹ gezeigt hat. Die Tropfelektrode braucht hiezu natürlich nicht in Contact mit dem Elektrolyten zu stehen. Mit der Fallhöhe ändern sich die Potentialdifferenzen in dem Sinne, dass mit steigender Entfernung vom Elektrolyten die Abnahme — allerdings nicht erheblich — wächst.

Für genaue Messungen wird es sich sonach empfehlen, eine Anordnung, wie die in Fig. 3 oder in Fig. 4 angedeuteten, zu wählen.

Sitz der Potentialdifferenzen.

Zur Aufsuchung des Sitzes der Potentialdifferenzen in der Tropfelektrode wurden zwei Wege eingeschlagen: Variation der tropfenden Flüssigkeit allein, unter Beibehaltung aller übrigen Bedingungen, und Variation des Elektrolyten über der grossen Quecksilberoberfläche.

Variation der tropfenden Flüssigkeit.

Um die einmal gefundene Paschen'sche Einstellung wenigstens annähernd zu erhalten, wurde das Gefäss *B* (Fig. 3) noch in ein drittes gestellt und so weit gefüllt, dass die durch das Fliessen der Tropfelektrode steigende Schwefelsäure fortwährend überfloss und das Niveau in gleicher Höhe blieb. Hatte ich in der Tropfelektrode und den beiden Gefässen *A* und *B* Quecksilber, so ergab sich für

Ableitung aus <i>A</i>	0·77 Volt,
<i>B</i>	0·72

¹ Pogg. Ann. 149, S. 87.

Füllte ich dann *B* mit Zink-Amalgam von circa 0·6% Zinkgehalt, Tropfelektrode und Gefäß *A* mit Quecksilber, so ergab sich

für Paschen's Einstellung	—0·71 Volt,
für Ostwald's ¹ Einstellung.	—0·99 Volt,

wenn aus *B* abgeleitet wurde.

Hatte ich umgekehrt Tropfelektrode und *A* mit Zink-Amalgam gefüllt und in *B* Quecksilber, so fand ich bei wiederholter Benützung desselben Amalgams

Paschen	Ostwald
1·49	1·61
1·34	1·40
1·25	1·30

Offenbar war der Gehalt an Zink gefallen.

Waren schliesslich sowohl Tropfelektroden, als beide Gefässe mit Zink-Amalgam gefüllt, so erhielt ich

0·02 Volt nach Paschen's Einstellung,
0·07 Volt nach Ostwald's Einstellung.

Dieselben Versuche wurden auch mit Zinn-Amalgam angestellt. Die Zusammenstellung ergibt in Volt:

	Einstellung nach	tr. Amalgam, Schwefelsäure, Amalgam.	Amalgam, Schwefelsäure, Quecksilber	Quecksilber, Schwefelsäure, Amalgam	Quecksilber, Schwefelsäure, Quecksilber
Zink-Amalgam	Paschen	0·02	1·49	—0·72	0·77
	Ostwald	0·07	1·61	—0·99	0·51
Zinn-Amalgam	Paschen	±0·0001	0·81	—0·16	
	Ostwald	0·008	0·82	—0·41	

¹ Für Amalgame führe ich hier und im Folgenden immer auch die Ergebnisse nach Ostwald's Einstellung an, da diese die erreichten Maximalwerthe darstellen, und für dieselbe Tropfelektrode die Resultate vergleichbar sind.

Daraus folgt, dass die tropfende Elektrode auch nicht annähernd das Potential des Elektrolyten annimmt, da es ja bei obiger Anordnung ganz gleichgiltig sein müsste, was tropft, die Unterschiede aber hier zwischen Zink-Amalgam und Quecksilber 0.72, nach Ostwald's Einstellung sogar 1.10 Volt, Zinn-Amalgam und Quecksilber 0.06 (0.31) Volt betragen. Diese Resultate sprechen zwingend dafür, dass zwischen der tropfenden Elektrode und dem Elektrolyten ein sehr erheblicher Potentialunterschied bestehen muss, der sich nicht wohl anders, als im Sinne der chemischen Theorie deuten lässt. Allerdings gäbe es noch einen Ausweg: die Potentialdifferenz zwischen die Metalle zu verlegen, wobei man dann zum Beispiel $\text{Zn-Amalgam}|\text{Hg} = 0.72$ Volt zu setzen hätte, doch ist kaum anzunehmen, dass selbst die Gegner der chemischen Theorie diesen Weg beschreiten würden. Die gefundenen Zahlen stimmen übrigens gut mit den von F. Exner für $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4$ und $\text{Sn}|\text{H}_2\text{SO}_4$ gefundenen überein, wie die Tabelle zeigt.

gegen H_2SO_4	nach F. Exner	tropfendes Amal- gam $ \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Hg}$	tropfendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Hg}$ — tropfendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Amalgam}$
Zn	1.55	1.49 bis 1.61	1.49
Sn	0.97	0.81 bis 0.82	0.93

Die letzte Columne zeigt, dass man als Potentialdifferenz des ruhenden Amalgams gegen die Säure fast dieselben Werthe erhält, wie für das tropfende, was übrigens auch schon aus den Resultaten für tropfendes Amalgam $|\text{Säure}|\text{Amalgam}$ sich ergibt.

Variation des Elektrolyten.

Die Anordnung war diejenige der Fig. 4 und es wurden in verschiedenen Combinationen die Gefässe *A* und *B* mit verschiedenen verdünnten Elektrolyten gefüllt. Zwischen diesen wurde entsprechend der Nernst'schen Theorie eine sehr

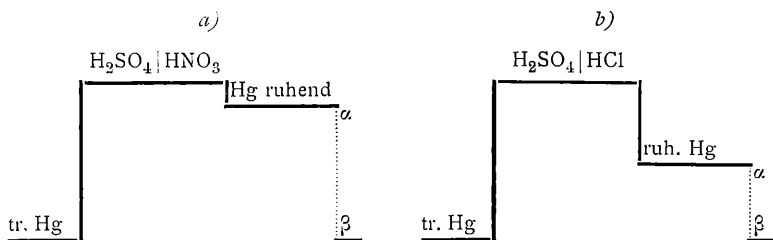
geringe Potentialdifferenz angenommen, die vernachlässigt werden konnte. Diese Vernachlässigung kann umso eher geschehen, als es bei den Versuchen dieser Arbeit hauptsächlich auf qualitative Resultate ankommt, die Berechtigung der Annahme soll übrigens in der Untersuchung über die Potentialdifferenz Platin|Elektrolyt dargelegt werden.

Es ergab sich in Volt: ¹

Tropfendes Hg H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄ Hg	0·77
tropfendes Hg H ₂ SO ₄ HCl Hg	0·48
tropfendes Hg H ₂ SO ₄ HNO ₃ Hg	0·77
tropfendes Hg HCl H ₂ SO ₄ Hg	0·78
tropfendes Hg HCl HCl Hg	0·50
tropfendes Hg HNO ₃ H ₂ NO ₃ Hg	0 82
tropfendes Hg HNO ₃ H ₂ SO ₄ Hg.	0·72.

Dies Ergebniss erscheint für die Anhänger der chemischen Theorie recht ungünstig, denn es ergäbe, dass, abgesehen von kleinen Störungen, die gefundene Potentialdifferenz unabhängig sei von dem Elektrolyten, der sich unter dem reinen, tropfenden Quecksilber befindet und bloss von dem aus *B* abgeleiteten Quecksilber und der über diesem befindlichen Säure beeinflusst werde. Doch ist eine Erklärung auch nach dieser Auffassungsweise sehr leicht zu geben. Die Zahlen für Salpetersäure und Schwefelsäure stehen einander ziemlich nahe, bei oberflächlicher Betrachtung konnte auch Abscheidung eines Quecksilbersalzes in diesen Fällen nicht beobachtet werden. Anders bei Salzsäure, die auch die stark abweichenden Resultate ergibt: Hier ist binnen kürzester Zeit Salzabscheidung (HgCl?) zu bemerken und es wird in diesem Falle zweifellos nicht nur der Quecksilberstrahl, sondern auch die grosse Quecksilberfläche wesentlich durch die Säure beeinflusst. Schematisch wäre dies durch Fig. 5 *a)* für Schwefelsäure und Salpetersäure, *b)* für Salzsäure ausgedrückt; $\overline{z\beta}$ ist die gemessene Potentialdifferenz.

Die Concentration aller Säuren betrug circa 10%, die angeführten Zahlen sind Mittelwerthe.



Um Klarheit darüber zu erlangen, welche Rolle die ruhende Quecksilberfläche spielt, wurde das Quecksilber aus dem Gefässe *B* entfernt und Platinblech eingeführt. Die Resultate weichen zum Theile (für Salzsäure) recht wesentlich von den obigen ab und führen zu einem charakteristischen Dilemma.

Tropfendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt}$	0·82
tropfendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{HCl} \text{Pt}$	0·78
tropfendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{HNO}_3 \text{Pt}$	0·84
tropfendes $\text{Hg} \text{HNO}_3 \text{HNO}_3 \text{Pt}$	0·83
tropfendes $\text{Hg} \text{HCl} \text{HCl} \text{Pt}$	0·79
tropfendes $\text{Hg} \text{HCl} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt}$	0·83
tropfendes $\text{Hg} \text{HNO}_3 \text{HCl} \text{Pt}$	0·77
tropfendes $\text{Hg} \text{HNO}_3 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt}$	0·84

Die Zahlen stehen einander alle nahe. Nach der chemische Theorie ist Platin|Säure gleich Null zu setzen. Nimmt man aber mit der Lippmann—Helmholtz'schen Auffassungsweise an, dass das tropfende Quecksilber thatsächlich wenigstens annähernd das Potential des Elektrolyten annehme, so folgt hieraus, dass man die Potentialdifferenz Pt|Säure ungefähr gleich $-0\cdot8$ Volt zu setzen hätte. Diese Annahme erscheint nun aber doch recht unwahrscheinlich gegenüber dem bekannten Verhalten des Platin in chemischer Hinsicht. Quelle aller Potentialdifferenzen sind ja auch nach Ostwald's¹ Anschauung ausschliesslich die chemischen Vorgänge; und da sollte das so indifferente Platin eine eben so grosse Potentialdifferenz zeigen wie Quecksilber? Das zu glauben dürfte wohl recht schwer fallen. Der chemischen Theorie hingegen könnte man

¹ Ostwald, Chemische Energie, S. 521.

es — wie Luggin es ja thatsächlich thut — zum Vorwurfe machen, dass Hg gegen diese verschiedenen Säuren so ähnliche Potentialdifferenzen zeigen soll. Doch ist zu bedenken, dass auch die Bildungswärmen von $\text{HgCl} = 29^{\circ}2 \text{ C.}$ und $\text{HgNO}_3^1 = 29^{\circ}0 \text{ C.}$ einander sehr nahe stehen.

Paschen² hat die Potentialdifferenzen zwischen Platin und den einzelnen Säuren bestimmt und fand allerdings sehr hohe Werthe

$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt}$	0.74
$\text{HCl} \text{Pt}$	0.51
$\text{HNO}_3 \text{Pt}$	0.88,

doch hat er diese aus dem Schema Strahl|Säure|Pt erhalten, indem er Strahl|Säure gleich Null setzte. Seine Resultate stimmen mit den oben für

tropfendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Hg}$	0.77
tropfendes $\text{Hg} \text{HCl} \text{Hg}$	0.50
tropfendes $\text{Hg} \text{HNO}_3 \text{Hg}$	0.82

gefundenen auffallend überein. Hingegen weicht sein Werth Strahl|HCl|Pt von dem meinigen erheblich ab, was zu der Vermuthung drängt, es könnte vielleicht das tropfende Quecksilber mit dem Pt in irgend welche Berührung gekommen sein.

Weist man also die Annahme, dass man in beiden Fällen die Potentialdifferenz tropf. Hg|Säure messe, zurück, so müsste sich Platin gegen alle diese Säuren genau wie Quecksilber verhalten. Ich hoffe im Folgenden übrigens zu zeigen, dass man thatsächlich, wie es die chemische Theorie verlangt, die Potentialdifferenz Pt|verdünnte Säure gleich Null zu setzen habe, wenn die Potentialdifferenzen zwischen den Elektrolyten als gering angesehen werden können.

Messung der einzelnen Potentialdifferenzen zwischen tropfendem, respective ruhendem Quecksilber und Schwefelsäure.

Da man nach Obigem die Potentialdifferenz Platin|verdünnte Säure noch nicht ohneweiters gleich Null setzen darf

¹ Für HgSO_4 konnte ich keine Angabe finden.

² W. A. 41, S. 59 und 60.

— in diesem Falle bekäme man z. B. direct für tropfendes-reines $\text{Hg}|\text{H}_2\text{SO}_4$ 0·84 Volt — wurde die Potentialdifferenz $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ zu Hilfe genommen. Die Anordnung war diejenige der Fig. 5.

Gefäß *D* wurde mit Kupfersulfatlösung gefüllt und durch Kupfer abgeleitet. Wie oben wurde angenommen, dass zwischen

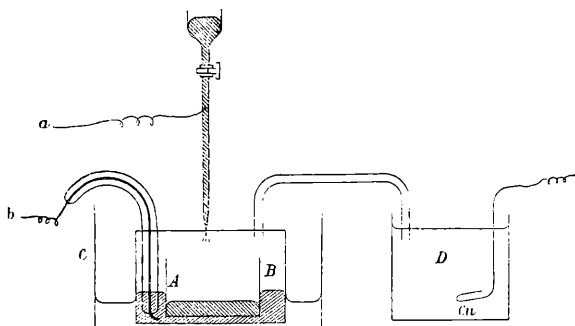


Fig. 5.

den Elektrolyten keine oder eine zu vernachlässigende Potentialdifferenz herrsche.

Es ergab sich in Volt:

Tropfendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$.	0·46
ruhendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$.	—0·28
tropfendes Zn-Amalgam $ \text{H}_2\text{SO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$.	1·22 nach Ostwald's Einstellung.
tropfendes Zn-Amalgam $ \text{H}_2\text{SO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$.	1 15 nach Paschen's Einstellung.
ruhendes Zn-Amalgam $ \text{H}_2\text{SO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$	1 13
tropfendes Sn-Amalgam $ \text{H}_2\text{SO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$	0·60 (Ostwald)
	0·59 (Paschen)
ruhendes Sn-Amalgam $ \text{H}_2\text{SO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$	0·59.

In der folgenden Tabelle sind die hieraus berechneten Zahlen unter Abzug der Werthe von $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$, die F. Exner (0·39 Volt) und Paschen (—0·02 Volt) gefunden haben, zusammengestellt.

Es sei daran erinnert, dass F. Exner und J. Tuma¹ diesen Werth fanden, indem sie eine Tropfelektrode innerhalb eines feuchten Papiercylinders, der auf das Potential der Flüssigkeit gebracht war, tropfen liessen, während Paschen² sein Resultat nach dem Schema Strahl|CuSO₄|Cu erhielt, indem er Strahl|CuSO₄ gleich Null setzte.

gegen H ₂ SO ₄	Cu CuSO ₄ = = 0·39 (nach F. Exner u. J. Tuma)	Cu CuSO ₄ = = -0·02 (nach Paschen)	nach den genannten Methoden bestimmt von	
			F. Exner u. J. Tuma	Paschen
tropfendes Hg. .	0·85	0·44	0·84	0
ruhendes Hg. . .	0·11	-0·30	0·01	-0·87
tropfendes Zn- Amalgam {	1·61 (Ostw.) 1·54 (Pasch.)	1·20 1·13	—	—
ruhendes Zn- Amalgam . . .	1·52	1·11	1·45 (1·56) ³	0·54
tropfendes Sn- Amalgam {	0·99 (Ostw.) 0·98 (Pasch.)	0·58 0·57	—	—
ruhendes Sn- Amalgam . . .	0·98	0·57	(0·99)	—

Paschen setzt allerdings noch CuSO₄|H₂SO₄ = -0·45, doch sind so hohe Werthe zwischen verdünnten Elektrolyten mit allen aufgestellten Theorien im Widerspruche und auch wie ich im Folgenden zeigen werde, zum mindesten sehr unwahrscheinlich.

Er fand diesen Werth aus dem Schema Strahl|ZnSO₄|CuSO₄|Strahl⁴ oder durch die Differenz Strahl|CuSO₄|Cu und Strahl|ZnSO₄|Zn von Cu|CuSO₄|ZnSO₄|Zn. Es liegt die

¹ Diese Sitzungsber., 97, 938.

² W. A. 41, S. 65.

³ Die eingeklammerten Zahlen sind einer späteren Arbeit von F. Exner, diese Sitzungsber., 101, S. 630, entnommen und auf anderem Wege gewonnen.

⁴ Ich begehe hiebei die Ungenauigkeit, dass ich für diesen Fall H₂SO₄|CuSO₄ und ZnSO₄|CuSO₄ gleichsetze.

Deutung nahe, dass das Quecksilber des Strahles Kupfer ausfällt und man dann an der gegen CuSO_4 stehenden Elektrode Kupferamalgame hat. Nach dieser Annahme hätte Paschen eigentlich $\text{Cu-Amalgam}|\text{CuSO}_4|\text{Cu}$ gemessen, was natürlich niedrige Werthe geben muss und auch im Einklange mit Pellat's Resultaten steht, und ebenso $\text{Cu-Amalgam}|\text{CuSO}_4|\text{ZnSO}_4|\text{Hg}$, welch letzterer Werth aus $\text{Hg}|\text{ZnSO}_4 = 0.84$ und $\text{Cu}|\text{CuSO}_4 = 0.39$, wie sie F. Exner bestimmte, -0.45 Volt ergibt — genau das Resultat, das Paschen für $\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{SO}_4$ in Anspruch nimmt.¹

Für die Potentialdifferenzen: Tropfendes Quecksilber (Amalgam), Schwefelsäure, ruhendes Quecksilber (Amalgam) ergibt sich aus dem Vergleiche der früher direct gefundenen Zahlen mit den aus obiger Tabelle berechneten:

	berechnet	gefunden
tropfendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Hg}$.	0.74	0.77
tropfendes $\text{Zn-Amalgam} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Zn-Amalgam}$.	0.02	0.02
tropfendes $\text{Sn-Amalgam} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Sn-Amalgam}$.	0.00	± 0.0001

was eine recht gute Übereinstimmung zeigt.

Messungen am Capillarelektrometer.

Zunächst wurde constatirt, dass in normalem Zustande zwischen dem capillaren Meniscus und der grossen Quecksilberoberfläche keine Potentialdifferenz herrscht, und sodann die einzelnen Potentialdifferenzen unter Einschaltung der Hilfsgrösse $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ gemessen.²

Es ergab sich für den unpolarisirten Zustand

$$\text{capillares Hg}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{CuSO}_4|\text{Cu} = -0.34 \text{ Volt,}$$

$$\text{grosses Hg}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{CuSO}_4|\text{Cu} = -0.35 \text{ Volt,}$$

¹ In Anbetracht der Genauigkeit der Paschen'schen Werthe schwankte nach seinen Angaben die Potentialdifferenz $\text{Strahl}|\text{CuSO}_4|\text{Cu}$ relativ stark und nahm mit der Zeit von 0.0375 bis 0.0196 ab, was durch diese Deutung verständlich wird.

² Diese Messungen geschahen mittelst eines Thomson'schen Quadrantenelektrometers und machen keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit.

woraus man findet

	nach Exner ($\text{Cu} \text{CuSO}_4 = 0.39$)	nach Paschen ($\text{Cu} \text{CuSO}_4 = -0.02$)
capillares $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4$.	$0.05 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{CuSO}_4$	$-0.36 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{CuSO}_4$
grosses $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4$	$0.04 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{CuSO}_4$	$-0.37 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{CuSO}_4$

Durch kathodische Polarisation der capillaren Quecksilberfläche wurde eine Änderung der Potentialdifferenz unteres $\text{Hg}|\text{H}_2\text{SO}_4$ nicht bemerkt. Für diejenige capillares $\text{Hg}|\text{H}_2\text{SO}_4$ tergeb sich, dass man eben die Grösse findet, mit der man polarisirt.

polarisirt mit	gefunden
0.53 Volt	0.49 Volt
0.86	0.90
0.97	1.00

Eine Entscheidung lässt sich hieraus noch nicht geben, doch kann man behaupten, dass wenn, wie sich im Folgenden als sehr wahrscheinlich ergibt, ruhendes Quecksilber ebenso wie Platin gegen verdünnte Schwefelsäure nur geringe Potentialdifferenzen zeigt, auch im Capillarelektrometer im polarisirten Zustande der Sprung am capillaren Meniscus sich befinden muss.

Über die Potentialdifferenz Platin|Elektrolyt.

Die Messungen Quecksilber|Säure₁|Säure₂|Platin ergaben:

tropfendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt} \dots 0.82$	ruhendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt} \dots 0.08$
tropfendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{HCl} \text{Pt} \dots 0.78$	ruhendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{HCl} \text{Pt} \dots 0.04$
tropfendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{HNO}_3 \text{Pt} \dots 0.84$	ruhendes $\text{Hg} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{HNO}_3 \text{Pt} \dots 0.10$
tropfendes $\text{Hg} \text{HCl} \text{HCl} \text{Pt} \dots 0.79$	ruhendes $\text{Hg} \text{HCl} \text{HCl} \text{Pt} \dots 0.16$
tropfendes $\text{Hg} \text{HCl} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt} \dots 0.83$	ruhendes $\text{Hg} \text{HCl} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt} \dots 0.35$
tropfendes $\text{Hg} \text{HNO}_3 \text{HNO}_3 \text{Pt} \dots 0.83$	ruhendes $\text{Hg} \text{HNO}_3 \text{HNO}_3 \text{Pt} \dots \pm 0.00$
tropfendes $\text{Hg} \text{HNO}_3 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt} \dots 0.84$	ruhendes $\text{Hg} \text{HNO}_3 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt} \dots 0.04$
tropfendes $\text{Hg} \text{HNO}_3 \text{HCl} \text{Pt} \dots 0.77$	ruhendes $\text{Hg} \text{HNO}_3 \text{HCl} \text{Pt} \dots 0.09$
	ruhendes $\text{Hg} \text{concentrirtere HNO}_3 $ $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt} \dots 0.20$

Die zweite Columnne zeigt Werthe von der Grösse bis zu 0.1 Volt, nur die Fälle für HCl und concentrirtere HNO_3 über dem Quecksilber ergeben höhere Werthe, weil dort ein heftiger, dauernder Angriff des Quecksilbers stattfindet.

Es ergibt ferner

$\text{Pt} \text{HCl} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt}$	0·07
$\text{Pt} \text{HNO}_3 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt.}$	0·01
$\text{Pt} \text{HNO}_3 \text{HCl} \text{Pt.}$	0·00,

also lauter geringe Werthe.

Aus der Zusammenfassung der Resultate der Messungen $\text{Hg Strahl}|\text{Säure}_1|\text{Säure}_2|\text{Pt}$, $\text{Hg Strahl}|\text{Säure}_2|\text{Säure}_1|\text{Pt}$ und $\text{Pt}|\text{Säure}_2|\text{Säure}_1|\text{Pt}$ ergibt sich unmittelbar, wenn man $\text{Strahl}|\text{Säure}$ gleich Null setzt, dass $\text{Säure}_1|\text{Säure}_2$ gering sein muss und $\text{Pt}|\text{Säure}$ constant mit circa $-0\cdot8$ Volt zu bewerthen wäre. So hätte man z. B.

$$\begin{aligned}\text{HCl}|\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Pt} &= 0\cdot83 \\ \text{H}_2\text{SO}_4|\text{HCl}+\text{HCl}|\text{Pt} &= 0\cdot78\end{aligned}$$

und durch Subtraction hieraus

$$\text{Pt}|\text{HCl}+2\text{HCl}|\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Pt} = 0\cdot05.$$

Subtrahirt man von dieser Gleichung noch

$$\text{Pt}|\text{HCl}+\text{HCl}|\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Pt} = 0\cdot07,$$

so erhält man

$$\text{HCl}|\text{H}_2\text{SO}_4 = -0\cdot02$$

Nimmt man aber, wie es die chemische Anschauungsweise und die Versuche mit tropfenden Amalgamen verlangen, zwischen Strahl und Elektrolyt eine Potentialdifferenz an, so ergeben sich die Beziehungen nicht ganz so leicht. Nach dieser Theorie muss $\text{Pt}|\text{Säure}$ klein sein und es soll, um dies zu zeigen, die Differenz $\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{SO}_4$ näher betrachtet werden.

Einige Zahlen von F. Exner und J. Tuma ergeben hierüber Anhaltspunkte. Dieselben fanden nämlich

$\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{Luft} \text{Strahl.}$	0·39 Volt
$\text{Cu} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Luft} \text{Strahl.}$	0·42 bis 0·50 Volt.

Ferner ergibt sich $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Cu}$ als sehr gering (0·05). Setzt man also nach Paschen $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ nahezu gleich Null, $\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{SO}_4$ rund $-0\cdot45$ Volt, so müsste $\text{Cu}|\text{H}_2\text{SO}_4$

circa -0.5 Volt, also in Obigem $\text{Luft}|\text{CuSO}_4 = -0.4$, dagegen $\text{Luft}|\text{H}_2\text{SO}_4 = -0.8$ bis -0.9 Volt haben.

Auch $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Luft}|\text{Strahl}$ ist nach F. Exner und J. Tuma gleich Null zu setzen, es müsste demnach $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4$ gleich $\text{Luft}|\text{H}_2\text{SO}_4$ gleich circa -0.8 Volt sein.

$\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{CuSO}_4|\text{Pt}$ zeigt nur kleine Werthe. Man müsste also unter Paschen's Voraussetzungen $\text{Pt}|\text{CuSO}_4 = -0.4$ setzen. Kurz es müssten Pt, Luft und auch ruhendes Quecksilber dieselben Potentialdifferenzen gegen verdünnte Kupfersulfatlösung zeigen, und zwar diejenige von circa -0.4 Volt, und gleichfalls gegen H_2SO_4 den untereinander gleichen Werth -0.8 Volt. Das ist gewiss recht unwahrscheinlich. Noch bezeichnender sind aber die Versuche, wie sie Pellat anstellte. Tropfendes Kupfer-Amalgam $|\text{CuSO}_4|$ Kupfer und tropfendes Zink-Amalgam $|\text{ZnSO}_4|$ Zink zeigen keine Potentialdifferenzen. Man müsste also unter Annahme von Paschen's Werth für $\text{CuSO}_4|\text{ZnSO}_4$ etwa -0.6 Volt zwischen die Metallcontacte verlegen. Nimmt man aber, wie auch Paschen dies thut, zwischen den Metallen keinen erheblichen Potentialsprung an, so erhielte man für $\text{CuSO}_4|\text{ZnSO}_4$ aus Pellat's Versuchen den Werth von -1 Daniell. Gleichzeitig kann aber $\text{CuSO}_4|\text{ZnSO}_4$ keinesfalls circa -0.45 und circa -1 Volt sein.

Setzt man hingegen, wie es fast alle Theorien und auch die Bestimmungen von F. Exner und J. Tuma verlangen, $\text{H}_2\text{SO}_4|\text{CuSO}_4$ gering, so entfallen alle eben angeführten Schwierigkeiten und Widersprüche. $\text{Luft}|\text{H}_2\text{SO}_4$ wird gleich $\text{Luft}|\text{CuSO}_4$ und beide, sowie auch $\text{Pt}|\text{Elektrolyt}$ gering, der Werth von $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ ähnlich dem von $\text{Cu}|\text{H}_2\text{SO}_4$.

Ist aber $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4$ gering, so folgt aus den obigen Versuchen für $\text{Hg}|\text{Strahl}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Pt} = 0.8$ und ruhendes Quecksilber $|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Pt} =$ gering, dass nicht nur überhaupt, wie dies die Versuche nach dem Schema tropfendes Amalgam $|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$ bewiesen, eine Potentialdifferenz zwischen tropfendem Quecksilber und Säure besteht, sondern dass fast der ganze so gemessene Werth eben diese Grösse darstellt, während das ruhende, mit einer continuirlichen Salzschrift bedeckte Quecksilber unter dem Elektrolyten gegen diesen nur geringe Differenzen zeigt.

Wie Paschen gleichwohl seine Werthe erhalten konnte, habe ich bereits früher angedeutet.¹

Zusammenfassung der Resultate.

Aus vorstehenden Versuchen ergeben sich folgende Resultate.

1. Der Übergang von Ostwald's zu Paschen's Einstellung der Tropfelektrode ergibt den deutlichen Einfluss eines chemischen Angriffes auf den Strahl, als Ursache des entstehenden Stromes, was insbesondere durch das Auftreten eines Minimum in Paschen's Einstellung bei einzelnen Amalgamen als Tropfflüssigkeit erwiesen erscheint.

2. Die Tropfelektrode nimmt auch nicht annähernd das Potential des Elektrolyten an, sondern zeigt sich wesentlich abhängig von der tropfenden Flüssigkeit.

3. Die Differenz $\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{SO}_4$ ist mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit als gering zu betrachten. Dasselbe gilt für $\text{Säure}_1|\text{Säure}_2$.

4. Sind die Potentialdifferenzen zwischen zwei Elektrolyten gering, so muss auch $\text{Pt}|\text{Elektrolyt}$ als klein (gleich Null) angesehen werden.

5. Ist $\text{Pt}|\text{Säure}$ gering, so muss auch die Potentialdifferenz desjenigen Quecksilbers, dessen Oberfläche dauernd mit dem Elektrolyten in Berührung ist — ausser in den Fällen, wo heftigere chemische Reactionen auftreten (HCl , concentrirtere HNO_3) — gegen den Elektrolyten klein sein.

6. Daraus folgt, dass die durch Tropfelektroden gemessenen Potentialdifferenzen hauptsächlich den Werth tropfendes = reines Quecksilber|Elektrolyt darstellen.

7 Da der Strom in der Richtung tropfendes $\text{Hg}|\text{Elektrolyt}$ $\xrightarrow{\quad}$ ruhendes Hg verläuft, ist $\text{Hg}|\text{Elektrolyt}$ und nicht wie bisher $\text{Elektrolyt}|\text{Hg}$ $\xrightarrow{\quad}$ für die Richtung der Potentialdifferenz zu setzen.

8. Auch im Capillarelektrometer muss im polarisirten Zustande die Potentialdifferenz zwischen dem capillaren Meniscus und der Säure angenommen werden.

Die Methode, Tropfelektroden in Elektrolyte tropfen zu lassen, ist sonach für die Messung einzelner Potentialdifferenzen kaum von Werth. Sie ergibt für Elektrolyte, welche das ruhende Quecksilber chemisch nicht stark beeinflussen (allerdings mit verkehrtem Vorzeichen), annähernd richtige Resultate für $\text{Hg}|\text{Elektrolyt}$, da oben immer durch das Tropfen reines Quecksilber denselben gegenübersteht und die Potentialdifferenz ruhendes $\text{Hg}|\text{Elektrolyt}$ nur von der Grössenordnung 0.1 Volt ist. Wo aber letzteres nicht der Fall ist, wie bei HCl , sind die Ergebnisse unrichtige.

Diese Thatsachen beweisen, dass man es nicht mit einem conservativen System in dem Sinne, wie es Helmholtz für seine Theorie verlangt, zu thun hat. Sie sprechen für die chemische Anschauungsweise, bringen aber auch keine Erscheinung, die Luggin's Auffassung widerspräche. Denn wenn dieser es auch nicht ausgesprochen hat, so folgt doch aus seinen Andeutungen, dass er annimmt, es werde durch Einführung der kathodisch polarisirenden Kräfte am capillaren Meniscus ein Spannungszustand geschaffen, der schliesslich zur chemischen Umlagerung der Theilchen führe und dass daher das Maximum eben an jenem Punkte der Wasserstoffabscheidung eintreten müsse.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Franz Exner, unter dessen Anleitung diese Arbeit entstanden ist, für seine freundliche Unterstützung meinen besten Dank auszudrücken.

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: 1896

Band/Volume: [105_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Meyer Stefan

Artikel/Article: [Über den Sitz der Potentialdifferenzen in Tropfelektroden und im Capillarelektrometer 139-160](#)