

X. Erwiderung auf die Kritik des Hrn. Ferdinand Braun, betreffend das Gesetz über die Gleichheit der Potentiale beim Uebergang von einem Metalle zu der Lösung eines seiner Salze; von H. Pellat.

In einer in diesen Annalen erschienenen, „Ueber Tropf-electroden“ betitelten Abhandlung¹⁾, von der ich erst vor kurzem Kenntniss erhielt, greift Hr. Braun eines der beiden Gesetze an, die ich in einer Abhandlung, betitelt: „Différence de potentiel entre électrodes et électrolytes. — Limite entre la polarisation et l'électrolyse“²⁾ aufgestellt habe. Dieses Gesetz lautet:

Die normale Potentialdifferenz zwischen einem Metall und der es umgebenden Lösung eines seiner Salze ist Null.

Die Einwände, welche Hr. Braun gegen mein Gesetz macht, sind theils theoretischer, theils experimenteller Natur.

Was die Theorie der Erscheinungen anbetrifft, so sagt Hr. Braun, das Helmholtz'sche Gesetz, betreffend die Doppelschichten, sei oft irrthümlich so gedeutet worden, als ob der Tropfstrom nur dann aufhöre, wenn das Moment der Doppelschicht Null geworden sei, während er aufhören müsse, sobald das Moment constant bleibe. Nun nimmt Hr. Braun weiter unten selbst als unbestritten an, — was mir übrigens durchaus richtig erscheint —, dass die Electricität während der Polarisirung eines Quecksilbertropfens nicht direct durch die Berührungsfläche vom Electrolyten zur Electrode übergehen könne. Daraus geht, wenn man für einen Augenblick von der spontanen Depolarisation absieht, nothwendig hervor, dass in dem Drahte, welcher die Tropfelectrode mit dem am Grunde des Gefässes ruhenden Quecksilber verbindet, der Strom nur dann aufhört, wenn das Moment der Doppelschicht des sich mitten im Electro-

1) F. Braun, Wied. Ann. 41. p. 448. 1890.

2) H. Pellat, Ann. de chim. et de phys. (6) 19. p. 556. 1890. — Journ. de phys. (2) 9. p. 401. 1890.

lyten vergrößernden Quecksilbertropfens genau gleich Null geworden ist, d. h. wenn die Potentialdifferenz zwischen Tropfen und Electrolyt verschwindet; wo sollte sonst die Electricität herkommen, die zur Ladung des während des Wachstums des Tropfens stets an Oberfläche zunehmenden Condensators nöthig ist. Das ist aber nicht mehr genau richtig, wenn wir die (bisher nur wenig bekannten) Erscheinungen mit berücksichtigen, welche die spontane Depolarisation bedingen. Indem diese nämlich stets das normale electrische Moment wieder herzustellen strebt, führt sie unaufhörlich den Belegungen der Doppelfläche Electricität zu. Berücksichtigt man die spontane Depolarisation, so hört daher der Strom in dem Verbindungsdrahte nicht in dem Moment auf, in welchem das Moment der Doppelschicht Null wird, sondern in dem Augenblicke, in welchem die Erscheinungen, welche die spontane Depolarisation bedingen, während der Bildung eines Tropfens eben die Electricitätsmenge zuführten, welche zu seiner Vergrößerung bei der in diesem Augenblicke zwischen Electrolyt und Tropfen vorhandenen Potentialdifferenz, nöthig ist.

Wenn Hr. Braun dies sagen wollte, so bin ich ganz seiner Ansicht; denn ich habe diesen Punkt schon in der oben citirten Abhandlung erwähnt. Es geht daraus hervor, dass man nicht ohne weiteres die Potentialdifferenz e zwischen dem flüssigen Metalle, welches durch eine Tropfelectrode in den Electrolyten fließt, und dem Metalle gleicher Natur, welches den Grund des Gefäßes ausfüllt, der normalen Potentialdifferenz E zwischen diesem Metalle und dem Electrolyten gleich setzen darf, denn das ausfließende Metall nimmt nicht genau das Potential des Electrolyten an: e ist ein Bruchtheil von E . Wenn man aber, wie bei meinen Versuchen e Null findet, so darf man daraus mit Recht schliessen, dass E auch Null ist. Ueberdies zeigt die Discussion, welche der Darstellung der Versuche in meiner Abhandlung folgt, dass der von mir gezogene Schluss durch diesen Einwand nicht entkräftet wird.

Vom experimentellen Standpunkt aus führt Hr. Braun zwei Thatsachen an, die seiner Ansicht nach mit dem von mir ausgesprochenen Gesetz unverträglich sind.

Die erste ist die, dass ein aus zwei, resp. in Chlorzink- und Zinksulfatlösung tauchende Zinkelectroden zusammengesetztes Element eine merkliche electromotorische Kraft besitzt. Nun sagt Hr. Braun, zwischen der Zinksulfat- und der Chlorzinklösung könne keine Potentialdifferenz bestehen. Kein Grund, weder theoretischer noch experimenteller Natur beweist, dass dem so sei. Man weiss vielmehr, dass zwei verschieden concentrirte Lösungen ein und desselben Salzes, wenn sie sich berühren, eine Potentialdifferenz aufweisen können. Ich habe die electromotorische Kraft dieser Säule gemessen; sie ist gleich 0,04 Volt und meiner Ansicht nach ist diese sehr kleine electromotorische Kraft gerade gleich der Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen.

Die zweite Thatsache, die mein Gesetz entkräften soll, ist die folgende. Hr. Braun hat ein Element in folgender Weise zusammengesetzt. Metallisches Cadmium (amalgamirt?) taucht in eine wässrige Lösung (*A*) von Jodcadmium; unter dieser Lösung befindet sich eine Lösung des nämlichen Salzes in Amylalkohol (*B*). Die beiden Lösungen sind durch eine capillare Röhre miteinander verbunden. Diese Lösung in Amylalkohol schwimmt über einer mit *A* ihrer Natur nach identischen wässrigen Lösung von Jodcadmium *A'*. Unter dieser Lösung *A'* liegt eine Schicht flüssigen Cadmiumamalgams.¹⁾

Hr. Braun findet, dass dieses Element eine gewisse electromotorische Kraft (0,1 Volt) besitzt, und dass diese electromotorische Kraft sich beim Ausfluss der wässrigen Jodcadmiumlösung in die Lösung in Amylalkohol nicht ändert.

Ich bemerke, dass, wenn das Cadmiumamalgam reich genug an Cadmium gewesen wäre, um sich wie metallisches Cadmium zu verhalten, und wenn dies nicht der Fall ist, so beweist der Versuch nichts, die electromotorische Kraft des Elements Null hätte sein müssen; denn, da dieses Element durchaus symmetrisch ist, eliminiren sich die Potentialdifferenzen

1) Hr. Braun hat ein ganz ähnliches Element mit Goldelectroden hergestellt, welche in zwei, resp. mit Wasser und Nitrobenzol hergestellten Lösungen von AuCl_4H eingesenkt sind. Alles, was ich über das Cadmiumelement sage, gilt Wort für Wort auch für dieses Element.

an den Berührungsstellen.¹⁾ Ich habe also diesen Versuch, in welchen sich offenbar ein Fehler eingeschlichen hat, nicht zu widerlegen. Er hat mich aber auf einen anderen geführt, den Hr. Braun hätte anstellen sollen, wenn er nicht an die Richtigkeit meines Gesetzes glaubte. Dieser Versuch, den ich ausgeführt habe, besteht darin, dass man das Element unsymmetrisch macht, indem man zwei chemisch reine²⁾ Cadmiumelectroden, die eine in eine (9procentige) Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol, die andere in eine (15procentige) Lösung desselben Salzes in Wasser taucht, während die beiden Lösungen miteinander communiciren. Dieses Element hat eine sehr kleine electromotische Kraft (0,0396 oder ungefähr 0,04 Volt bei 21,5°) und diese electromotorische Kraft ist ziemlich variabel; sie ändert sich mit der Temperatur und wohl auch mit der Concentration, die sich im Laufe der Zeit an der Berührungsfläche modificirt. Meiner Ansicht nach ist diese sehr kleine electromotorische Kraft ganz oder fast ganz³⁾ der Potentialdifferenz an der Berührungsfläche der beiden Lösungen zuzuschreiben.

Der von Hrn. Braun angestellte Versuch, nach welchem die electromotorische Kraft eines solchen Elements sich durch den Ausfluss der einen Lösung in die andere nicht ändert, darf nicht dahin gedeutet werden, dass diese beiden Lösungen dasselbe Potential haben. In der That kann die Beweisführung, welche ich für eine metallische Electrode,

1) Ich habe übrigens das Element des Hrn. Braun mit den Lösungen von Jodcadmium in Wasser und in Amylalkohol zusammengestellt, und bin dabei genau den Angaben der von Hrn. Braun seiner Arbeit beigegebenen Figur gefolgt. Trotz der Empfindlichkeit meiner Messmethode, die mir $\frac{1}{5000}$ eines Volts zu messen gestattete, habe ich die electromotorische Kraft dieser Säule gleich Null gefunden, wie das zu erwarten war.

2) Das angeblich reine Cadmium des Handels, welches Hr. Braun angewendet hat, ist in der Regel unrein. Ich habe ein durchaus reines Cadmiumamalgam durch Electrolyse einer sehr reinen (ganz zinkfreien) Cadmiumsulfatlösung mittelst einer Quecksilberkathode und einer parallelen Anode aus Kohle hergestellt.

3) Diese Lösungen in Wasser und Amylalkohol scheinen das Cadmiumamalgam ziemlich rasch anzugreifen; nach kurzer Zeit bilden sich zwischen den Lösungen und den Amalgamen fremde Producte, welche die electromotorische Kraft, die man für reine Berührungsflächen erhalten hatte, etwas modificiren können.

die ihre Oberfläche vergrößert und in den Electrolyten ausfließt, angestellt habe, hier nicht wiederholt werden; es müssen sich, um einen sicheren Schluss zu erlauben, Electrode und Flüssigkeit durchaus nicht mischen können und es muss überdies die Electricität von der Electrode zur Flüssigkeit nur übergehen können, indem sie das Salz zersetzt und ein Ion der Electrode zuführt. Nun kann aber im Falle der Lösungen eines Salzes in Wasser und in Amylalkohol, dieses Salz von einer Lösung in die andere ohne Zersetzung übergehen. (Schüttelt man nur einen Augenblick eine Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol mit reinem Wasser, so ist dieses reichlich mit Jodcadmium beladen.) Ueberdies lösen sich die beiden Flüssigkeiten Wasser und Amylalkohol gegenseitig auf. Es existirt daher ein wesentlicher Unterschied zwischen den Erscheinungen, die in diesem Fall auftreten und denen, welche bei der Berührung einer metallischen Electrode auftreten.

Meine Ueberzeugung von der Richtigkeit des von mir ausgesprochenen und an der Spitze dieses Artikels wiederholten Gesetzes ist daher noch so fest wie früher, um so mehr, als dieses Gesetz eine unmittelbare Folge der beiden nachfolgenden ist:

1) *Die Polarisation hört auf und die Electrolyse beginnt erst in dem Moment, in welchem der Electrolyt dasselbe Potential hat, wie die Kathode.* (Pellat.¹⁾)

2) *Ein Metall²⁾ kann sich als Kathode in der Lösung eines seiner Salze nicht polarisiren, indem die Electrolyse für die kleinste electromotorische Kraft, die das Metall auf der Kathode niederzuschlagen strebt, beginnt.* (Lippmann.³⁾)

1) Pellat, l. c.

2) Selbstverständlich muss, damit das von Hrn. Lippmann, sowie das von mir ausgesprochene Gesetz gültig seien, das Metall der Electrode dasselbe sein, wie das, welches der Electrolyt ausscheidet. Ein unreines Metall oder sogar ein reines Metall, welches sich in einem anderen molecularen Zustande befindet, als das electrolytische Metall, kann sich ein wenig in der Lösung eines seiner Salze polarisiren und daher nicht genau das Potential der Lösung im normalen Zustande haben.

3) Lippmann, Journ. de phys. (1) 8. p. 48. 1879.