Eigenartige Erscheinungen im elektromotorischen Verhalten einiger Metalle.^{1) 2)}

Von NIL RATAN DHAR.

Der Potentialunterschied zwischen Zink etwa und einer 0,01-normalen Zinkchloridlösung ist größer als der Potentialunterschied zwischen Zink und einer 0,1-normalen Zinkchloridlösung.

Wird also die Konzentration der Zinkionen in der Lösung mehr und mehr vermindert, so wird der Potentialunterschied größer und größer. Wenn man nach der Formel von NERNST extrapoliert, so berechnet sich, daß in reinem Wasser, in dem keine Zinkionen sind, der Potentialunterschied sehr hoch werden muß, an Stelle des reinen Wassers können wir auch eine Lösung eines anderen indifferenten Elektrolyten (etwa KCl, KNO₃ usw.) benutzen. Allerdings ist hierbei zu bemerken, daß eine solche Extrapolation nicht im Wesen der Theorie liegt.³⁾

Wenn wir Zink in eine Lösung von Kaliumchlorid oder in reines Wasser tauchen, so sollte offenbar die Potentialdifferenz höher sein, als wenn das Zink in eine 0,1-normale Lösung von Zinkchlorid getaucht würde.

Beim Eintauchen von Metallen wie Mg, Zn, Cd, Fe, Ni, Co usw., die große Werte des elektrolytischen Lösungsdruckes besitzen, in Wasser oder die Lösung eines indifferenten Elektrolyten (KCl oder KNO₃) sollte der Potentialunterschied größer sein als wenn sie in die Lösung eines ihrer eigenen Salze eingetaucht würden.

Andererseits ist der Potentialunterschied zwischen Kupfer und der verdünnten Lösung eines Kupfersalzes geringer als der Potentialunterschied zwischen Kupfer und der konzentrierten Lösung desselben Salzes. Verdünnen wir die Lösung des Kupfersalzes, d. h. vermindern wir die Konzentration des Kupferions, so wird der Potentialunterschied immer kleiner.

Demnach wird bei Metallen wie Silber, Kupfer, Gold usw., die eine sehr geringe Lösungstension besitzen, der Potentialunterschied

¹⁾ Diese Untersuchung wurde im Jahre 1913 ausgeführt.

²⁾ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Pankow.

³⁾ Über das Verhalten der Metallelektroden in reinem Wasser, vgl. NERNST *Z. phys. Chem.* 4 (1889), 128.

viel kleiner, wenn wir Wasser oder einen anderen indifferenten Elektrolyten benutzen anstatt der Lösung eines ihrer eigenen Salze.

Um diese Folgerungen aus der NERNSTschen Theorie der elektrolytischen Lösungstension zu prüfen, wurde die vorliegende Untersuchung unternommen.

Die Messung der elektromotorischen Kraft erfolgte nach der Kompensationsmethode von POGGENDORF; ein empfindliches D'ARSONVALSches Galvanometer benutzte man als Indikator. Die elektromotorische Kraft wurde verglichen mit einem Normal Weston-Cadmium-element.

In den Fällen, wo destilliertes Wasser als Elektrolyt zur Verwendung kam, wurde der Widerstand der Kombination herabgesetzt durch Benutzung eines sehr kleinen Rohres für das Wasser, in das der Metallstab oder das -blech eintauchte. Hierdurch konnte die durch den Widerstand der Strombahn bedingte Unempfindlichkeit des Galvanometers stark vermindert werden und dann waren genaue Ablesungen zu erreichen.

Die Elektroden waren in allen diesen Fällen irreversibel und es ist praktisch unmöglich, genau reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Deshalb sind die Mittelwerte von verschiedenen Messungen weiterhin angeführt.

Experimentelle Ergebnisse.

Zink.

Zn ZnSO ₄ -n	n/10-KCl 0,1-n-Calomel-Elektrode	1,16 Volt
Zn n/10-KCl, ges. m. Zn(OH) ₂	" "	1,13 "
Mach 1/2 Stunde		1,09 "
Zn n/10-NaCl	n/10-KCl 0,1-n-Calomel-Elektrode	1,14 "
Zn n/10-NH ₄ Cl	" "	1,14 "
Zn n/10 KNO ₃	n/10-KNO ₃	1,01 "
Zn n 10-KOH	n/10-KCl	1,59 "
Zn n/250 NH ₄ Cl	" "	1,04 "
Zn n/100 000 KCl	" "	0,98 "
Zn n/200 000-KCl	" "	1,02 "
ges. m. Zn(OH) ₂	" "	
Zn Wasser	n/10-KCl	1,02 "
Zn Wasser, ges. m. Zn(OH) ₂	n/10-KCl	1,00 "

Vernachlässigt man die EK. bei der Berührung zweier Elektrolyte und nimmt man 0,612 V. für die 0,1-n-Calomel-Elektrode an¹⁾, so erhält man:

Zn ZnSO ₄	0,54 Volt
Zn KCl	0,52 " (angenähert)
Zn Wasser	0,41 " "

¹⁾ SAUER, Z. phys. Chem. 47 (1904), 184.

Nimmt man die Wasserstoffelektrode = 0, so empfiehlt AUERBACH¹⁾ den Wert 0,283 V. für die 0,1-n-Calomel-Elektrode.

Cadmium.

Cd		n/10-KCl		n/10-KCl		0,1-n-Calomel-Elektrode	0,80 Volt
Cd		n/10-NaCl		n/10-KCl		"	0,81 "
Cd		n/100-NaCl		n/10-KCl		"	0,77 "
Cd		n/10-KNO ₃		n/10-KCl		"	0,680 "
						"	0,734 "
							Der Wert
							stieg schnell
Cd		n/100000-KCl		n/10-KCl			0,49 Volt
Cd		Wasser		n/10 KCl			0,45 "

Das Normalpotential für Cd/Cd'' = 0,16 V.

Nimmt man 0,612 V. für die 0,1-n-Elektrode, so erhält man Cd/KCl = 0,19 V. und Cd/Wasser = 0,16 V.

Magnesium.

Mg		n/10-MgCl ₂		n/10-Calomel-Elektrode	1,71 Volt
Mg		n/10-KCl		"	1,68 "
Mg		n/100000-KCl		"	1,33 "
Mg		Wasser		"	1,42 "

Demnach:

Mg		n/10-MgCl ₂	1,10 Volt
Mg		n/10-KCl	1,07 "
Mg		Wasser	0,81 "

Aluminium.

Al		n/10-KCl		n/10-KCl		Calomel-Elektrode	0,77 Volt
Al		n/10-KCl,				"	0,76 "
		ges. m. Al(OH) ₃					

Nun wurde das Aluminiumblech mit Sandpapier gereinigt und sorgfältig gewaschen.

Al		n/10-KCl		n/10-KCl		Calomel-Elektrode	0,78 Volt
		Nach Sättigung mit Al(OH) ₃					0,77 "
Al		n/1000-KCl				"	0,63 "
Al		n/1000-KCl				"	0,63 "
		ges. m. Al(OH) ₃					
Al		n/100000 KCl				"	0,58 "
Al		Wasser				"	0,580 "

Demnach:

Al		Al'''	1,03 Volt
Al		n/10-KCl	0,16 "
Al		Wasser	-0,03 "

Eisen.

Fe		n/10-KCl		n/10-KCl		n/10-Calomel-Elektrode	0,52 Volt
Fe		n/10-KNO ₃		n/10-KCl		"	0,51 "
						wachsend bis	0,65 "
Fe		Wasser		n/10-KCl		"	0,46 "

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 18 (1912), 13.

Demnach:

Fe		Fe ⁺⁺		0,09 Volt
Fe		n/10-KCl		- 0,09 „
Fe		Wasser		- 0,15 „

Nickel.

Ni		n/10-KCl		n 10-Calomel-Elektrode		0,19 Volt
Ni		n/100 000-KCl		„		0,21 „
Ni		Wasser		„		0,28 „

Demnach:

Ni		Ni ⁺⁺		- 0,02 Volt
Ni		n/10-KCl		- 0,42 „
Ni		Wasser		- 0,33 „

Zinn.

Sn		n/10-NaCl		n/10-KCl		n/10-Calomel-Elektrode		0,44 Volt
Sn		n/500-NaCl				„		0,40 „
Sn		n/10-KNO ₃		n/10-KCl		„		0,474 „
							allmählich abnehmend	
Sn		Wasser		n/10-KCl		„		0,35 Volt

Demnach:

Sn		Sn ⁺⁺		- 0,09 Volt
Sn		n/10-NaCl		- 0,17 „
Sn		Wasser		- 0,26 „

Antimon:

Sb		n 10-KCl		n/10-KCl		n/10-Calomel-Elektrode		0,41 Volt
Sb		n/10-KNO ₃				„		0,38 „
Sb		Wasser				„		0,28 „

Demnach:

Sb		Sb ⁺⁺⁺		- 0,38 Volt
Sb		n/10-KCl		- 0,20 „
Sb		Wasser		- 0,33 „

Kupfer.

Cu		n/10-KCl		n/10-KCl		n/10-Calomel-Elektrode		0,25 Volt
Cu		n/10-NaCl				„		0,23 „
Cu		n/10-NH ₄ Cl				„		0,21 „
Cu		n/10-KNO ₃				„		0,18 „
Cu		n/5-KBr				„		0,23 „
Cu		n/50-KBr				„		0,18 „
Cu		n 1 000 000-NH ₄ Cl				„		0,06 „
Cu		n/5-NaOH				„		0,60 „
Cu		n/100 000-KCl				„		0,06 „
Cu		Wasser				„		0,06 „

Demnach:

Cu		Cu ⁺⁺	= - 0,59 Volt	Cu		n/5-KBr	= - 0,31 Volt
Cu		n/10-KCl	= - 0,36 „	Cu		n/5-NaOH	= - 0,01 „
Cu		n/10-KNO ₃	= - 0,43 „	Cu		Wasser	= - 0,55 „

Silber.

Ag		n/10-KCl		n/10-KCl		n/10-Calomel-Elektrode	0,03 Volt
Ag		n/10 KNO ₃		n/10-KCl		"	0,03 "
Ag		Wasser		n/10-KCl		"	0,06 "

Demnach:

Ag		Ag'	-	1,06 Volt	Ag		n/10-KNO ₃	-	0,64 Volt
Ag		n/10-KCl	-	0,58 "	Ag		Wasser	-	0,67 "

Aus den vorstehenden Tabellen erhält man die folgende Übersicht:

Zn		ZnSO ₄	=	0,54 Volt	Cd		Cd''	=	0,16 Volt
Zn		KCl	=	0,52 "	Cd		KCl	=	0,19 "
Zn		Wasser	=	0,41 "	Cd		Wasser	=	0,16 "
Mg		MgCl ₂	=	1,10 "	Al		Al'''	=	1,03 "
Mg		KCl	=	1,07 "	Al		KCl	=	0,16 "
Mg		Wasser	=	0,81 "	Al		Wasser	=	- 0,03 "
Fe		Fe''	=	0,09 "	Ni		Ni''	=	- 0,02 "
Fe		KCl	=	- 0,09 "	Ni		KCl	=	- 0,42 "
Fe		Wasser	=	- 0,15 "	Ni		Wasser	=	- 0,33 "
Sn		Sn''	=	- 0,09 "	Sb		Sb'''	=	- 0,38 "
Sn		NaCl	=	- 0,17 "	Sb		KCl	=	- 0,20 "
Sn		Wasser	=	- 0,26 "	Sb		Wasser	=	- 0,33 "
Cu		Cu''	=	- 0,59 "	Ag		Ag'	=	- 1,06 "
Cu		KCl	=	- 0,36 "	Ag		KCl	=	- 0,58 "
Cu		NaOH	=	- 0,01 "	Ag		KNO ₃	=	- 0,64 "
Cu		Wasser	=	- 0,55 "	Ag		Wasser	=	- 0,67 "

Ein Blick auf die vorstehenden Tabellen zeigt, daß bei Mg, Zn, Al und Fe die EK. beim Eintauchen in einen indifferenten Elektrolyten oder in Wasser nicht größer, sondern kleiner wird. Dies Verhalten steht nicht im Einklang mit dem nach der Formel von NERNST extrapoliertem Werte.

Bei den Metallen mit geringen Werten der elektrolytischen Lösungstension zeigen dagegen andererseits die Messungen, daß bei Sb, Cu und Ag die EKK. in Wasser und indifferenten Lösungsmitteln geringer werden und die Berechnung nach der Formel von NERNST anwendbar ist. Bei Ni und Sn jedoch, deren elektrolytische Lösungstensionen gleichfalls klein sind, führt die Berechnung nach NERNST'S Formel nicht zu den richtigen Werten, da die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die EKK. in Wasser und indifferenten Elektrolyten nicht kleiner sondern größer werden.

Es ist eine merkwürdige Tatsache, daß Metalle wie Zn, Mg, Cd, Al, Fe usw. in Wasser weniger angreifbar, d. h. edler sich verhalten als in Gegenwart ihrer Salze.

Die EKK. der folgenden einfachen irreversiblen Elemente wurden gleichfalls bestimmt. Hierbei benutzte man ein kleines Glas als Zelle und erhielt die folgenden Ergebnisse:

Ag	Wasser	Mg = 1,44 Volt			
Cu	„	Mg = 1,36 „	Cu	KCl	Mg = 1,45 Volt
Al	„	Mg = 0,92 „	Al	KCl	Mg = 0,94 „
Cd	„	Mg = 0,94 „	Cd	KCl	Mg = 0,90 „
Zn	„	Mg = 0,52 „	Zn	KCl	Mg = 0,53 „
Ag	„	Zn = 1,14 „	Cu	KCl	Zn = 0,94 „
Cu	„	Zn = 0,92 „			
Al	„	Zn = 0,64 „	Al	KCl	Zn = 0,42 „
Cd	„	Zn = 0,39 „	Cd	KCl	Zn = 0,33 „
Sb	„	Sn = 0,14 „	Sb	KCl	Sn = 0,07 „
Cd	„	Sn = 0,17 „	Cd	KCl	Sn = 0,31 „
Fe	„	Sn = 0,13 „	Fe	KCl	Sn = 0,07 „
Ag	„	Cd = 0,66 „	Ag	KCl	Cd = 0,75 „
Cu	„	Cd = 0,49 „	Cu	KCl	Cd = 0,47 „
Ag	„	Cd = 0,15 „	Ag	KCl	Cd = 0,19 „

Die folgenden Eigentümlichkeiten wurden beobachtet bei der Kombination Fe/Wasser/Al. Die EK. betrug zuerst 0,079 V. und verminderte sich dann. Die Kombination Fe/KCl/Al gab zuerst eine EK. von 0,101 V. Nach dem Reinigen der Elektroden war die EK. 0,169 V., nach 5 Minuten aber wurde sie 0,145 V. Nahm man die Elektroden aus der Lösung heraus und brachte sie in unmittelbare Berührung miteinander, so nahm die EK. wieder den hohen Wert 0,235 V. an, welcher dann abnahm. — Bei Anwendung von Kaliumnitrat als Elektrolyt zeigte sich ein ganz anderes Verhalten. Die Kombination Fe/KNO₃/Al gab zuerst eine EK. von 0,038 V., die dann bis auf 0,23 V. anstieg.

Allahabad (Indien), Muir Central College, Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1921.