ÜBER DIE KAPILLARELEKTRISCHEN ERSCHEINUNGEN.¹⁾

Von H. Luggin.

n der Oberfläche flüssiger Körper sind bekanntlich Spannkkräfte, die sogenannten Kapillarkräfte, thätig, welche dahin wirken, die Oberfläche möglichst zu verkleinern. Unter dem Einflusse dieser Kapillarkräfte benehmen sich die Flüssigkeiten so, als ob sie in eine Haut eingeschlossen wären, welche sich zusammenzuziehen strebt; sie zeigen das Bestreben Kugelgestalt anzunehmen, denn in dieser Form hat ihre Oberfläche das kleinste Ausmass. Die Erscheinung ist derart charakteristisch für alle flüssigen Körper, dass man in der Physik von einem tropfbar flüssigen Aggregatzustande zu sprechen gewöhnt ist.

Wir können die Spannkkräfte in der Flüssigkeitsoberfläche auf mannigfache Arten nachweisen und auch messen. Beispielsweise können wir eine sehr dünne Platte aus passendem Material, deren untere Kante eine gegebene Länge L hat, in die Flüssigkeit tauchen und dann so wieder herausziehen, dass diese untere Kante, die wir uns völlig geradlinig denken, stets horizontal bleibt; in der Weise wird ein dünnes Flüssigkeitshäutchen ausgezogen, das die Platte wieder herabzuziehen bestrebt ist. Dieser Zug rührt von der Kapillarspannung her, er wirkt in der ganzen Länge der unteren Plattenkante und zwar zu beiden Seiten der Flüssigkeitslamelle, also in einer Gesamtlänge $2L$. Der Zug pro Längeneinheit heisst die Kapillarspannung der Flüssigkeit. Wir können die Platte auf eine Wage hängen und dann die Kapillarspannung durch Wägung bestimmen. Allerdings würde eine genaue Messung auf diesem Wege nicht ganz leicht sein, denn wir müssten die Flüssigkeitslamelle so weit ausziehen, dass ihre Seitenflächen parallel werden, damit die Kapillarspannung in genau senkrechter Richtung nach abwärts ziehe.

Am einen Ende dieses Wagbalkens (Demonstration) hängt an Stelle der Wagschale eine sehr dünne Kupferlamelle von Rechteckform, deren Seitenflächen zum Schutz gegen Amalgamierung mit Schellack überzogen sind. Die untere 5 cm lange Kante

der Platte ist aber blank gelassen. Gegenwärtig ist die Wage austariert. Unter der Platte steht eine quecksilbergefüllte Schale. Ich hebe die Schale so, dass das Quecksilber die untere Kante der Platte benetzt. Wenn ich nun die Schale wieder senke, so wird die Platte nach abwärts mitgezogen. Wie Sie sehen, genügt selbst ein Gewicht von $1\frac{1}{2}$ g noch nicht, um die Platte wieder vom Quecksilber abzureissen, ja es sollten selbst 4 g noch nicht ausreichen, denn die Kapillarspannung reinen trockenen Quecksilbers beträgt nur 0,55 g per Centimeter.

Auch wenn wir das Quecksilber mit Wasser oder mit einer wässerigen Lösung überschichten würden, wären namhafte Kapillarspannungen zu beobachten. Es würde sich aber in diesem Falle eine auffallende Inkonzanz in den Werten ergeben, die davon herrührt, dass die Kapillarkonstante benetzten Quecksilbers merkwürdigerweise von seinem elektrischen Zustande abhängt. Die Kapillarkonstante des Quecksilbers wird unter Elektrolyten vom Grade der Polarisierung seiner Oberfläche beeinflusst, — mit dieser Thatsache wollen wir uns heute beschäftigen.

Den Einfluss der elektrischen Spannung des Quecksilbers auf die Kapillarkonstante macht folgender Versuch deutlich. Sie sehen hier eine Wage (Demonstration), an deren einem Balken zwei aufeinander gekittete Glasplatten aufgehängt sind. Zwischen den Glasplatten ist eine dünne rechteckige Glimmertafel mit ihrem oberen Ende eingeklemmt. Durch diese Befestigungsart wird die Glimmerplatte in vertikaler Lage erhalten, sie taucht mit ihrer 7 cm langen Schmalseite in Quecksilber, das ein paar Centimeter hoch mit ziemlich konzentrierter Natriumsulfatlösung überschichtet ist. Dort wo das Glimmerblatt in das Quecksilber Hg taucht, hat es eine Kerbe in der Oberfläche hervorgebracht; es hat die Quecksilberoberfläche nach abwärts gebogen und gedehnt und nun sucht die Kapillarspannung ihrerseits wieder das Glimmerblatt in die Höhe zu heben. Dieser kapillare Auftrieb des Glimmerblattes ist viel grösser als der hydrostatische, der von der Verdrängung des Quecksilbers durch den Glimmer herrührt. Augenblicklich ist die Wage derart austariert, dass allen Kräften das Gleichgewicht gehalten wird, die Zunge spielt auf Null ein. Sollte sich aber durch elektrische Einflüsse die Kapillarspannung des Quecksilbers verändern, der kapillare Auftrieb des Glimmer-

¹⁾ Ich erlaube mir den vorstehenden Experimentalvortrag, den ich als Probevorlesung an der grossh. techn. Hochschule in Karlsruhe gehalten habe, nachstehend mitzuteilen, da die darin beschriebenen Demonstrationsversuche zum Teile neu sind.

blattes also ein anderer werden, dann wird die Wage einen Ausschlag geben. Um die Bewegungen der Wage weithin sichtbar zu machen, ist die Zunge durch einen Faden mit einem langen Zeiger verbunden, der um eine horizontale Achse drehbar ist. Der Faden wird durch eine geeignete seitliche Belastung des Zeigers in Spannung versetzt. Jede Bewegung der Wage überträgt sich auf den Zeiger; wenn die Wage auf Null steht, hat der Zeiger seinen höchsten Stand.

Es soll nun die Quecksilberoberfläche auf wechselnde elektrische Spannungen gebracht werden

seitig verschlossenen Heber¹⁾ mit dem Natriumsulfat verbunden, das über das Quecksilber *Hg* geschichtet ist. Vom Quecksilber führt eine im übrigen isolierte Zuleitung zum Schleifkontakt *s*.

Bei der Anordnung, die hier getroffen ist, wird das Zink, da es in Zinksulfat taucht, seine Spannung stets unverändert beibehalten; das Quecksilber aber wird seine elektrische Spannung je nach der Stellung des Schleifkontaktes verändern. Bringen wir den Schleifkontakt in die Mitte des Platindrahtes, so wird das Quecksilber die elektrische Spannung des Zinks besitzen, denn die Mitte des Platindrahtes

hat gleiche Spannung wie die mit dem Zink verbundene Klemme *k*. Verschieben wir den Schleifkontakt gegen *A* oder *B*, so wird die elektrische Spannung entsprechend höher oder niedriger ausfallen. Um die Zustände zu charakterisieren, welche das Quecksilber beim Hin- und Herschieben des Gleitkontaktes der Reihe nach durchläuft, habe ich unterhalb des Platindrahtes die Spannungsreihe der Metalle in entsprechendem Massstabe aufgetragen. Diese Spannungsreihe würden wir erhalten, wenn die Metalle *Mg*, *Al*, *Zn*, *Cu* etc. jedes in eine normale Lösung seines Salzes tauchen, die Lösungen unter einander durch Heber verbunden und dann die Potentiale der Metalle unter einander mittels eines Elektrometers verglichen würden. Steht der Schleifkontakt in

Fig. 123.

oder mit einem anderen Ausdrucke: sie soll verschiedenerlei Polarisierungen erleiden. Dazu ist folgende Einrichtung getroffen. Sie sehen hier einen dünnen Platindraht *AB* ausgespannt, der mit den Polen einer Batterie von zwei Akkumulatoren verbunden ist. Längs des Drahtes steigt die elektrische Spannung — oder mit einem anderen Worte das Potential — in linearer Weise vom negativen zum positiven Ende hinan; ein Schleifkontakt kann am Drahte hin und her geführt werden.

Am Verbindungsdrahte zwischen den beiden Akkumulatoren ist eine Polklemme *k* angebracht; diese Klemme hat gleiche elektrische Spannung wie die Mitte des Platindrahtes. Die Verbindungsklemme *k* ist durch einen Draht mit einem Zinkstab *Zn* verkoppelt, der in Zinksulfat taucht. Das Zinksulfat ist durch einen mit Natriumsulfat gefüllten und ein-

der Mitte der Brücke, so besagt die unterstehende Marke *Zn*, dass dem Quecksilber das Potential einer Zinkelektrode in normalem Zinksulfat erteilt ist, steht er auf *Cu*, so hat das Quecksilber die um ein Volt höhere Spannung einer Kupferelektrode in Kupfersulfat u. s. w. Ich will nun das Quecksilber die verschiedenen Stufen der Spannungsreihe durchlaufen lassen und bitte auf die gleichzeitigen Ausschläge des Zeigers zu achten, der

¹⁾ Es ist angezeigt, dieses Heberrohr recht weit zu wählen, allenfalls auch wohl die Zinkelektrode, von einer Tiermembran umhüllt, direkt in die Lösung in *G* zu tauchen. Sowie nämlich nur die mindeste Verunreinigung in das Quecksilber kommt, bedarf es zu seiner Polarisierung auf beliebige Potentiale verhältnismässig beträchtlicher Ströme. Auch fand ich es vorteilhaft, die Oberfläche des Glimmerblattes mit Smirgel etwas zu rauhen, damit kein Gleiten des polarisierten Quecksilbers am Glimmer stattfindet, wodurch der Auftrieb zu klein ausfällt.

mit der Wage verbunden ist. Ich beginne mit einer Stellung des Schleifkontaktes etwa in der Mitte zwischen *Fe* und *Pb*: Der Zeiger steht genau vertikal. Nun verschiebe ich den Schleifkontakt langsam gegen das positive Ende des Drahtes: die Bewegung des Zeigers ist anfangs nur sehr gering, sie deutet auf eine Abnahme der Kapillarspannung. Aber schon wenn die Marke *Cu* erreicht ist, ist diese Abnahme recht deutlich und sie wird nun immer rascher, je weiter ich den Schleifkontakt gegen *B* verschiebe. Wenn die Marke *Ag* fast erreicht ist, wenn also das Quecksilber nahezu die elektrische Spannung einer Quecksilberelektrode unter Quecksilberoxydulnitratlösung annimmt, beobachten wir eine derartige Abnahme der Kapillarspannung, dass wir selbst durch Auflegen eines Grammgewichtes in der Wagschale die Verminderung des kapillaren Auftriebes auf Seite des Glimmerblattes nicht annähernd kompensieren können,

Führe ich den Schleifkontakt in seine ursprüngliche Lage zwischen *Pb* und *Fe* zurück, so stellt sich wieder die hohe Kapillarkonstante her. Wird aber der Kontakt nun noch weiter gegen das negative Ende des Drahtes hin verschoben, so hat dies keine Zunahme der Kapillarspannung mehr zur Folge, sondern im Gegenteil eine Abnahme, die erst unbedeutend ist, die aber rascher und rascher wird, je weiter ich den Kontakt fortrücke. Offenbar hat die Kapillarkonstante des Quecksilbers ein Maximum, wenn seine elektrische Spannung zwischen der des Bleies und des Eisens ist, zu beiden Seiten dieses Potentialwertes fällt die Kapillarspannung annähernd symmetrisch ab.

Fig. 124.

Noch ein paar andere Experimente sollen die Abhängigkeit der Kapillarspannung vom elektrischen Zustande des Quecksilbers zeigen. Bei diesen Versuchen wird das Potential des Quecksilbers über jenem Punkte liegen, bei dem die Kapillarkonstante ihren höchsten Wert hat (also zwischen *Pb* und *Pt* in der Skale von Fig. 123), es wird also die Regel gelten, dass die Kapillarspannung mit steigendem Potentiale abnimmt und mit sinkendem Potentiale steigt. Sie sehen hier (Demonstration) zwei sehr grosse flache

Schalen aus sehr schwach gewölbtem Fensterglas, sogenanntem Blendglas; in der Mitte jeder dieser Schalen ruht ein grosser flacher Quecksilbertropfen von etwa 7 cm Durchmesser. Die beiden Tropfen kommunizieren mit einander, denn jede der beiden Glasschalen ist in der tiefsten Stelle durchbohrt und an die beiden Bohrungen sind von unten her die Enden eines weiten quecksilbergefüllten Schlauches angesetzt. Über die Tropfen ist Jodkaliumlösung geschichtet. Sich selbst überlassen nimmt das Quecksilber in beiden Schalen gleiches Potential und gleiche Kapillarspannung an.

Wenn wir nun aber in die Lösung beiderseits eine Platinelektrode einführen, die mit dem positiven bzw. dem negativen Pole einer Batterie von zwei Akkumulatoren verbunden ist, so werden sich die beiden Tropfen in ungleicher Weise polarisieren. Der eine Tropfen, der dem positiven Batteriepole gegenübersteht, wird die Kathode, der andere die Anode eines Mittelleiters, der die Jodkaliumlösung in den beiden Schalen verbindet. Die elektrische Spannung des ersten Tropfens steigt, die des zweiten sinkt, und die Folge davon ist, dass der erste eine höhere, der zweite aber eine niedrigere Kapillarspannung annimmt. Es ist, als ob das Quecksilber des ersten Tropfens von einer dehnbaren Haut von grösserer Spannung umschlossen würde, als das des zweiten. Denn in der ersten Schale schrumpft es auf einen Tropfen von kaum 1 cm Durchmesser zusammen, während die Quecksilbermasse in der zweiten Schale entsprechend grösser wird. — Beim Vertauschen der Batteriepole kehrt sich das Verhältnis natürlich um: jetzt wächst der erste Tropfen und schrumpft dafür der zweite.

Es lassen sich auch mehrere Fälle realisieren, wo eine einheitliche Quecksilberoberfläche an verschiedenen Stellen verschiedene Polarisierung und darum auch verschiedene Kapillarspannung besitzt. Die Folge ist ein beständiger Strömungszustand in der Oberfläche, denn die Oberflächenpartien mit hoher Kapillarspannung sind dann in beständiger Schrumpfung begriffen, während die Quecksilberoberfläche an den Stellen niederer Kapillarspannung den Zugkräften der Umgebung nur geringen Widerstand entgegensetzt und infolgedessen unablässig gedehnt wird. Der Boden dieser flachen Glastasse (von 20 × 25 cm Grundfläche) ist mit Quecksilber bedeckt (Demonstration), und über das Quecksilber ist in der Höhe von ein paar Centimeter sehr verdünnte Jodkaliumlösung geschichtet; an den Schmalseiten der Tasse

sind Platindrähte horizontal hingeführt, die von der Lösung bespült werden.

Verbinde ich diese beiden Drähte mit den Polen einer Batterie von 8 Volt Spannung, so entsteht ein Strom, der zur Hauptsache durch die schlecht leitende Jodkaliumlösung, zum Teile aber auch durch das Quecksilber am Boden der Tasse geht. Das Quecksilber spielt also wieder die Rolle eines Mittelleiters. Wo der Strom in diesem Mittelleiter eintritt, sinkt das Potential und steigt die Kapillarspannung, während an der Austrittsstelle Steigen des Potentials und Sinken der Kapillarspannung erfolgt. Die Bewegung, die dadurch in der Quecksilberoberfläche entsteht, wird ersichtlich, wenn ich in der Nähe des negativen Batteriepoles, wo die Kapillarspannung niedrig ist, fort und fort Glasperlen auf die Quecksilberoberfläche werfe. Die Perlen wandern dem positiven Poldraht zu und sammeln sich unter ihm an. Beim Vertauschen der Batteriepole wandern die Perlen wieder in entgegengesetzter Richtung¹⁾.

Bisher haben wir gesehen, dass die elektrischen Kräfte an der Quecksilberoberfläche Dehnungen und

Fig. 125.

Konzentrationen, also mechanische Effekte hervorbringen können, wir wollen nun umgekehrt versuchen, durch mechanische Dehnung und Kontraktion der Oberfläche elektrische Wirkungen hervorzubringen. Hier steht ein Glaszylinder (Demonstration), der etwa 5 cm hoch mit Quecksilber gefüllt ist, darüber befindet sich gut leitende Schwefelsäure in etwa 7 cm hoher Schicht. Das Quecksilber im Cylinder ist durch einen isolierten Draht mit der einen Polklemme eines Galvanometers leitend verbunden. Von der anderen Polklemme dieses Instrumentes führt ein Draht zu einem sehr dickwandigen Kohlerohr (einem Stück dickster Dochkohle, aus dem der Docht entfernt wurde). Über das untere Ende des Kohlestückes wurde ein kurzes Glasrohr geschoben, in dessen nach abwärts gerichteter Öffnung ein Bündel Glaskapillaren von 6 cm Länge steckt. Wenn das

Kohlestück mitsamt den daran befestigten Glaskapillaren ruhig im Glaszylinder steckt, liegt eine galvanische Kombination Quecksilber | Schwefelsäure | Kohle vor, die sich sehr rasch polarisiert und darum im Galvanometer nur einen verschwindenden Strom unterhalten kann. Sowie ich aber das Kapillarenbündel ein wenig weiter aus dem Quecksilber herausziehe oder ein wenig tiefer in das Quecksilber hineintauche, entstehen Ströme. Im ersten Falle wird die Quecksilberoberfläche verkleinert, im zweiten wird sie vergrößert. Die Ströme, welche wir beobachtet haben, rühren von eigentümlichen Veränderungen im elektrischen Spannungszustande her, die jede Deformation der Quecksilberoberfläche begleiten. Wird die Quecksilberoberfläche vergrößert, also gedehnt, so sinkt, wie eine genauere Messung zeigen würde, ihre elektrische Spannung, und im Zusammenhange damit steigt die Kapillarspannung; das Quecksilber ist dann seinerseits wieder imstande, durch Kontraktion seiner Oberfläche grössere mechanische Arbeit zu leisten, als in seinem natürlichen Zustande. Zieht sich umgekehrt die Oberfläche des Quecksilbers zusammen, wobei sie mechanische Arbeit leistet, so steigt die elektrische Spannung und sinkt die Kapillarspannung. Das Quecksilber vermag jetzt bei weiterer Kontraktion nicht mehr so grosse Arbeit zu leisten, wie im natürlichen Zustande.

Der Umstand, dass mechanische (positive oder negative) Arbeit, die wir gegen die Oberflächenkräfte verrichten, Ströme hervorbringen kann und dass umgekehrt Ströme mechanische Arbeitsleistungen der Oberflächenkräfte herbeiführen können, erinnert sehr an bekannte Wechselwirkungen auf dem Gebiete der Elektrodynamik, wodurch die Bewegung von Leitern Ströme und umgekehrt durch Erregung von Strömen Bewegungen von Leitern hervorgerufen werden können.

Lippmann, der zuerst einen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen Kapillarkonstante und elektrischem Zustande erkannt hat, hat uns auch (1873) eine Theorie dieses Zusammenhanges gegeben. Nach Lippmann stellt uns eine Quecksilberoberfläche, die mit einem Elektrolyten bedeckt ist, eine vollkommene Maschine dar, mit der wir beliebig und ohne Verlust mechanische Arbeit in elektrische Energie und umgekehrt elektrische Energie in mechanische Arbeit umwandeln können. Dabei soll die Menge der durch die Oberfläche tretenden Ströme noch von einer besonderen Beziehung beherrscht

¹⁾ Zum vollkommenen Gelingen des Experimentes muss die Quecksilberoberfläche sehr rein sein, denn sonst sammelt sich aller Schmutz an den Stellen hoher Kapillarspannung an und verhindert die Perlen, bis nahe an die Elektrode zu kommen.

werden: Die Summe der im einen und anderen Sinne hindurchgehenden Ströme soll immer Null werden, wenn die Oberfläche, von einem beliebigen Zustand ausgehend, nach einer beliebigen Reihe von Veränderungen in diesen Zustand zurückkehrt.

In diesen Annahmen liegen alle theoretischen Resultate Lippmann's eingeschlossen — eine Anschauung über den Mechanismus der Vorgänge giebt die Theorie nicht.

Sechs Jahre später hat Helmholtz eine Hypothese aufgestellt, die uns allerdings eine solche anschauliche Vorstellung gewährt. Helmholtz sieht in den kapillarelektischen Erscheinungen die Wirkung elektrostatischer Kräfte.

Erinnern wir uns, dass in der Oberfläche eines elektrisch geladenen Leiters stets mechanische Spannungen auftreten müssen, da die mit Elektrizität geladenen Oberflächenteilchen sich gegenseitig abstoßen. Allerdings werden diese Spannungen unmessbar klein sein, so lange die Ladung sehr schwach ist.

Wenn ich beispielsweise den positiven Pol eines Akkumulators mit der einen Platte des Plattenkondensators, den Sie hier vor sich sehen, und den negativen Pol mit der anderen Platte verbinde, so werden die Platten zwar entgegengesetzte Ladungen annehmen, zu nennenswerten mechanischen Spannungen in den Oberflächen kann es aber nicht kommen, da die Ladungen beim beträchtlichen Abstand der Platten zu geringfügig sind. Nun denken Sie sich aber die Platten mehr und mehr einander genähert, dann werden die Ladungen immer grösser werden und infolge dessen werden auch die Spannungen steigen und schliesslich, wenn der Abstand schon längst nicht mehr wahrnehmbar wäre, würde es wohl auch dazu kommen, dass die mechanischen Spannkraften erheblich werden.

Einen solchen Kondensator mit verschwindend kleinem Plattenabstande bilden nun nach Helmholtz Quecksilber und Elektrolyt an ihrer gemeinsamen Berührungsfläche. Der kleinste Unterschied in der elektrischen Spannung von Quecksilber und Elektrolyt hat schon die Ansammlung so bedeutender Ladungen zu beiden Seiten der Grenzfläche zur Folge, dass dehnende Kräfte auftreten, welche den eigentlichen Kapillarkräften merklich entgegenwirken.

Nur wenn Quecksilber und Lösung genau gleiches Potential haben, wird die Kapillarspannung voll zur Geltung kommen, in jedem anderen Falle

wird sie kleiner ausfallen und zwar wird die Verminderung mit dem Potentialunterschiede sehr rasch zunehmen.

Aus der Art dieser Zunahme kann man sogar, wie dies Lippmann gethan hat, nach den Formeln der Elektrostatik den Abstand der Ladungen zu beiden Seiten der Berührungsfläche — wenn Sie so wollen — den Abstand der Quecksilbermoleküle von den Flüssigkeitsmolekülen berechnen. Dies ist eine interessante Folgerung, die man vom Helmholtz'schen Standpunkte aus ziehen kann.

Von noch grösserer Bedeutung ist aber das Resultat der Theorie geworden, dass Quecksilber und Elektrolyt dann gleiches Potential haben, wenn die Kapillarkonstante des benetzten Quecksilbers ihren maximalen Wert erreicht. Wenn wir also das Quecksilber über das Potential des Bleis hinaus und doch nicht bis zum Potential des Eisens polarisieren, dann soll sein Potential gleich dem der Lösung sein.

Dies Resultat war überraschend und ging gegen altgewohnte Vorstellungen; wir pflegten anzunehmen, dass jene Metalle, die in Lösungen nicht angegriffen werden (also die Edelmetalle) auch dieselbe elektrische Spannung haben müssten, wie die Lösungen, in die man sie taucht; und nun behauptete die neue Theorie, dass das leicht angreifbare Eisen und Blei ungefähr das Potential der Flüssigkeit hätten und dass Quecksilber und in noch höherem Masse die Edelmetalle stark positive Körper seien, deren natürliches Potential oft um mehr als ein Volt über dem Potential der Lösung liegt. Im chemischen Verhalten schien dieser Potentialunterschied nicht begründet. Die Annahme eines spezifischen Vermögens, zufolge dessen die Metalle über die Affinitätskräfte hinaus den Lösungen positive Elektrizität entziehen, schien unausweichlich. Die alte Volta'sche Theorie, nach welcher die elektrischen Vorgänge im galvanischen Element durch die spezifischen Anziehungen der einzelnen Metalle zur Elektrizität entstanden, schien wieder aufzuleben — diesmal allerdings versöhnt mit dem Prinzip von der Erhaltung der Energie. Und ähnlich heftig wie zu Volta's Zeiten wurde alsbald der Streit um die Gültigkeit der Theorie.

Unter denen, welche sich von Anfang an auf die Seite der neuen Theorie stellen und ihre Konsequenzen vertraten, steht in erster Reihe Ostwald. Seinen Untersuchungen und denen von Paschen, teilweise auch von Jeny, verdanken wir in erster

Linie eine detailliertere Kenntnis der kapillarelektrischen Erscheinungen.

Inzwischen sind alle unsere Vorstellungen über das Wesen der Elektrolyte und über das Wesen der elektrochemischen Vorgänge ausgereift und haben auch für diesen Streit neue Gesichtspunkte geliefert.

Dass beim Durchgang von Strömen durch Salzlösungen oder durch Säuren das gelöste Metall bzw. der Wasserstoff der Säure die Träger der positiven Elektrizität sind, hat schon Faraday erkannt. Wenn bei einer Elektrolyse Metall oder Wasserstoff an einer Elektrode abgeschieden wird, so führt das Metall bzw. der Wasserstoff positive Elektrizität aus der Lösung an die betreffende Elektrode über, und umgekehrt, wenn Metall oder Wasserstoff in Lösung gehen, um wieder Salze oder Säuren zu bilden, wandert gleichzeitig eine entsprechende Menge positiver Elektrizität vom Metall in die Lösung. Beim Durchgang der positiven Elektrizität durch die Lösung wandert eine entsprechende Menge des in der Salzlösung enthaltenen Metalles bzw. des in der Säure enthaltenen Wasserstoffes mit.

Man pflegt die Atome der Metalle oder des Wasserstoffes, wenn sie sich in einem Zustande befinden, in dem sie positive Elektrizität durch die Lösung hindurchzutragen vermögen, als positive Ionen zu bezeichnen und spricht von Kalium-, Zink-, Wasserstoffionen etc. Nach Arrhenius üben Ionen ein und derselben Gattung — beispielsweise Kaliumionen — auf einander osmotische Druckkräfte aus und zwar nach denselben Gesetzen, nach denen beispielsweise die Moleküle des gelösten Rohrzuckers in einer Zuckerlösung auf einander osmotische Druckkräfte ausüben. Der osmotische Druck der Kaliumionen ist also ihrer Zahl proportional, ein Gleiches gilt für die Wasserstoffionen etc. Wenn ein Strom metallische Ionen, beispielsweise Kupferionen, aus einer Lösung herausführt und an der Elektrode als Metall zur Abscheidung bringt, wird er dabei von dem osmotischen Druck der Kupferionen unterstützt, denn dieser Druck sucht die Ionen aus der Lösung herauszutreiben. Umgekehrt muss der Strom Arbeit gegen den osmotischen Druck der Kupferionen leisten, wenn er von einer Kupferelektrode Kupfer in die Lösung überführt.

Diesem osmotischen Druck der Ionen in der Lösung steht nun nach Nernst ein anderer Druck auf Seiten der Metallelektrode gegenüber, mit dem das Metall in die Lösung zu treten und Ionen zu

bilden sucht. Wenn ein Metall in die Lösung seines Salzes getaucht wird, so ist der Unterschied zwischen der Lösungstension und dem Partialdruck der bereits in der Lösung vorhandenen Ionen dafür bestimmend, ob Metall von der Elektrode in Lösung geht, oder ob die vorhandenen Ionen aus der Lösung auf die Elektrode übergehen.

Überwiegt die Lösungstension des Metalles, so geht Metall in Lösung und lädt die Flüssigkeit positiv, während die Elektrode negatives Vorzeichen annimmt. Der Lösungsprozess wird so lange fortschreiten, bis die elektrischen Ladungen einen weiteren Übergang verhindern. Überwiegt umgekehrt der Druck der in der Lösung vorhandenen Ionen, so scheidet sich das Metall auf der Elektrode aus. Die Elektrode lädt sich dann positiv und das Metall negativ und dies geht wieder so lange fort, bis die entstehenden Ladungen dem Vorgange Einhalt thun. Nur wenn sich Lösungstension und Ionendruck das Gleichgewicht halten, erfolgt beim Eintauchen der Elektrode in die Lösung weder Metallabscheidung noch Lösung und bleiben Flüssigkeit und Elektrode ungeladen.

Eine derartige Gleichheit der Drucke ist für Nernst das Kriterium der Potentialgleichheit zwischen Lösung und Metall; eine solche Gleichheit soll vorhanden sein, wenn sich das Quecksilber im Maximum der Kapillarkonstante befindet.

Nernst akzeptiert also die Helmholtz'sche Theorie, aber sie erscheint von jetzt ab in einem neuen Lichte. Es ist eine anschauliche Erklärung geboten, wieso die Edelmetalle und das Quecksilber viel positiver sein sollen als die Lösungen, die sie benetzen. Die Lösungstensionen dieser Metalle sollen nämlich Millionen und Billionen mal kleiner sein als die osmotischen Drucke ihrer Ionen in den verdünntesten Lösungen, die wir von diesen Metallen herstellen können. Taucht man nun das Edelmetall in eine solche Lösung, so wird es nach dem Gesagten augenblicklich eine positive Ladung annehmen.

Thatsächlich sind von Palmär im Institute von Professor Nernst Versuche ausgeführt worden, die zeigen, dass die Lösungstension des Quecksilbers vielmals geringer sein müsse, als man vorhin annehmen mochte.

Ich möchte noch an der Hand von ein paar einfachen Versuchen erläutern, wie sich die kapillarelektrischen Erscheinungen im Lichte der neuen

Anschauung ausnehmen¹⁾. Wir bedienen uns derselben Anordnung, die früher dazu diente, die Abhängigkeit der Kapillarkonstante vom elektrischen Zustande zu studieren. Die Zuleitungen, die früher zum Quecksilber führten, sind aber jetzt unterbrochen und das Quecksilber hat sein natürliches Potential angenommen. Die Nachwirkungen früherer Polarisierungen sind verschwunden; sein Potential ist jetzt höher als das des Maximums der Kapillarkonstante und seine Kapillarkonstante, wie wir an der Stellung der Wage sehen, natürlich geringer.

Nach Nernst befindet sich jetzt eine sehr verdünnte Quecksilberlösung an der Quecksilberoberfläche, deren Druck die Lösungstension bedeutend überwiegt, so dass Quecksilberionen sich auf der Elektrode als Metall niedergeschlagen und sie positiv geladen haben. Ein geringer Quecksilbergehalt der Lösung ist vollkommen begreiflich, da unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes spurenweise Lösung des Quecksilbers stattfindet.

Wir wollen einen Tropfen einer Quecksilberlösung [$Hg(NO_3)_2$] zusetzen; hiemit wird der osmotische Druck der Quecksilberionen vielfach vergrößert, das Quecksilber lädt sich darum noch positiver und die Kapillarkonstante wird ausserordentlich klein.

Wir können nun so viel Quecksilberionen aus der Lösung entfernen, dass der Druck der zurückbleibenden Ionen ungefähr gleich der Lösungstension wird, dass wir also jenes Quecksilberpotential erhalten, das dem Maximum der Kapillarkonstante entspricht. Ich setze einen Tropfen Cyankaliumlösung zur Natriumsulfatlösung zu. Die Quecksilbersalze bilden mit Cyankalium Doppelsalze, in deren Lösung das Quecksilber nicht in nachweisbarem Grade als Träger positiver Elektrizität fungiert, also nicht in merklichem Masse Quecksilberionen bildet. — Wie Sie sehen, ist die Kapillar-

spannung auch wirklich auf den Zusatz hin wieder eine sehr grosse geworden.

Immerhin enthält, wie gesagt, auch das Cyankaliumdoppelsalz des Quecksilbers nach Nernst's Theorie noch eine gewisse Zahl von Quecksilberionen. Es giebt ein anderes Doppelsalz, in welchem dieselbe Theorie eine noch geringere Anzahl solcher Ionen voraussetzt. Es ist dies das Doppelsalz, das sich bei Zusatz eines Schwefelalkali bildet. Potential und Kapillarkonstante des Quecksilbers sinken auf einen derartigen Zusatz hin sehr bedeutend, das Potential des Maximums der Kapillarkonstante wird weit überschritten. Nach Nernst ist nun der osmotische Druck der Quecksilberionen ungleich kleiner als die Lösungstension in Quecksilber; somit wird der Elektrolyt durch das in Lösungsgehen von metallischem Quecksilber stark positiv, das Quecksilber stark negativ, und es ergibt sich jene bedeutende Verminderung der Kapillarkonstante, die Sie vorhin wahrgenommen haben.

Die kapillarelektischen Erscheinungen werden voraussichtlich auch in nächster Zukunft eifrig studiert werden. Grosse Schwierigkeiten¹⁾ stehen noch im Wege, und niemand kann mit Sicherheit behaupten, dass die Theorie sie alle überwinden werde. Doch nicht nach dem schliesslichen Siege allein bemisst sich der Wert einer Theorie. Jeder glückliche Gedanke, der zu tieferer Forschung veranlasst und Ideen zu neuen Methoden und neuen Experimenten an die Hand giebt, ist ein Verdienst um die Wissenschaft. Wer immer heutzutage — sei es ein Freund, sei es ein Gegner der Doppelschichten — diesem Kapitel der Elektrochemie näher tritt, steht im Banne dieser Theorie; der Wunsch, zur Theorie Stellung zu nehmen, hat alle Untersuchungen über kapillarelektische Erscheinungen in den letzten Jahren geleitet. Die Helmholtz'sche Hypothese ist fruchtbar geworden für die ganze elektrochemische Wissenschaft.

¹⁾ Es dienten bei der nachfolgenden Demonstration teilweise dieselben Lösungen als Beispiele, die auch Nernst (diese Zeitschrift S. 30, 1897/98) bei seinem Vortrage in der diesjährigen Versammlung der elektrochemischen Gesellschaft zur Erläuterung der Theorie gewählt hat.

¹⁾ Eine Zusammenstellung teils eigener, teils fremder Beobachtungen, die dermalen noch keine Erklärung gefunden haben, findet sich in meiner Abhandlung Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 677 (1895).