

## II. Ueber die electromotorischen Kräfte galvanischer Ketten; von A. Oberbeck und J. Edler.

(Aus den Mittheilungen des naturwissenschaftlichen Vereins von Neuvorpommern und Rügen. 22. Jahrg. 1890 mitgetheilt von den Herren Verf.)

### 1. Uebersicht der bisherigen theoretischen Untersuchungen über galvanische Elemente.

Seit der Entdeckung der galvanischen Ketten ist die Erörterung der letzten Ursache der an den Polen auftretenden Potentialdifferenzen der Gegenstand eingehendster Untersuchungen und lebhaftesten Streites gewesen. Insbesondere haben zwei Theorieen, die allerdings beide im Laufe der Zeit wesentliche Veränderungen erfahren haben, einander gegenüber gestanden: die Contacttheorie und die chemische Theorie. Eine endgültige Entscheidung für die eine oder andere Theorie ist noch nicht erfolgt.

Nur soviel ist jetzt wohl als erwiesen anzusehen, dass die ganze electromotorische Kraft einer Kette gleich ist der algebraischen Summe der Potentialdifferenzen an allen Berührungstellen heterogener Leiter. Hiernach würde es sich zunächst um die Bestimmung der Potentialdifferenzen einzelner Leiterpaare handeln. Aber gerade diese ist besonders schwierig. Die von W. Ostwald<sup>1)</sup> angegebene Methode der Tropfelektroden zur Bestimmung der Potentialdifferenz von Quecksilber und Flüssigkeit scheint erst in der von E. Paschen<sup>2)</sup> verbesserten Form für diesen Zweck brauchbar zu sein.

Viel leichter als die Bestimmung der einzelnen Summanden ist diejenige der Gesamtsumme. Auch bietet dieselbe dadurch zunächst ein grösseres Interesse, dass es bis jetzt nur für diese in einigen, besonderen Fällen gelungen ist, aus anderen Eigenschaften der Bestandtheile der Kette die electromotorische Kraft derselben zu berechnen.

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 1. p. 582. 1887.

2) E. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 41. 1890.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLII.

Die ausschliessliche Vorbedingung hierfür war bis jetzt die vollständige Umkehrbarkeit der Vorgänge, welche eintreten, wenn der Strom die Kette in dem einen oder anderen Sinne durchläuft. Als vollständig umkehrbar kann man eine Kette definiren, wenn die Gesamtheit aller chemischen Processe bei Stromdurchgang in einem Sinne vollständig rückgängig gemacht wird, durch den Durchgang derselben Electricitätsmenge in dem entgegengesetzten Sinne. Man kann eine Kette auch dann als umkehrbar bezeichnen, wenn infolge des Stromdurchganges in dem einen oder anderen Sinne keine Elemente oder Verbindungen neu auftreten, welche nicht zuvor vorhanden waren. Der electricische Strom darf daher nur eine Vermehrung oder Verminderung oder eine andere räumliche Vertheilung der vorhandenen Bestandtheile der Kette bewirken.

Am einfachsten wird diese Bedingung bei den sog. Concentrationsketten erfüllt. Tauchen zwei Platten desselben Metalls in die Lösungen eines Salzes des betreffenden Metalls, welche an den beiden Polen verschiedene Concentration haben, so zeigen die Metalle eine Potentialdifferenz, und zwar ist die in der concentrirten Lösung befindliche Metallplatte der positive Pol der Concentrationskette. Bei Schliessung dieser Kette tritt durch die Wirkung des Stromes eine Verringerung der Concentrationsunterschiede ein, da gleichzeitig Metall von der Anode zur Kathode, dagegen Salz im umgekehrten Sinne wandert. Dieser Vorgang bei Stromschluss ist aber nicht allein in dem oben definirten Sinne umkehrbar. Derselbe kann auch — wie H. von Helmholtz zuerst auseinander gesetzt hat<sup>1)</sup> — durch einen mechanischen Vorgang rückgängig gemacht werden.

Es kann nämlich der ursprüngliche Zustand der Concentration durch Verdampfung von Wasser an der Kathode und Condensation des Dampfes an der Anode wiederhergestellt werden. Durch Gleichsetzung der electricischen und mechanischen Arbeitsgrössen erhält man dann den folgenden Ausdruck für die electromotorische Kraft der Concentrationskette, unter gewissen, vereinfachenden Annahmen:

1) H. von Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandl. 1. p. 840. 1882. — Wied. Ann. 3. p. 201. 1877.

$$E = b \cdot V_0 (1 - n) \lg \frac{q_a}{q_k} \cdot {}^1)$$

In demselben bedeutet  $b$  die Constante in der Formel für die Verminderung des Dampfdrucks über einer Salzlösung im Vergleich zu dem Dampfdruck über reinem Wasser. Ist ersterer  $p$ , letzterer bei gleicher Temperatur  $p_0$ , so ist annähernd:

$$p = p_0 - \frac{b}{q},$$

wenn  $q$  diejenige Wassermenge ist, welche ein electrolytisches Aequivalent des Salzes enthält. Ferner sind  $q_a$  und  $q_k$  die entsprechenden Wassermengen an der Anode und Kathode, und es ist  $n$  die „Ueberführungszahl des Kations“.

In etwas anderer Weise hat vor Kurzem W. Nernst<sup>2)</sup> Formeln für die electromotorische Kraft von Concentrationsketten abgeleitet, welche für die Berechnung noch bequemer sind. Die Folgerungen der Theorie wurden von J. Moser<sup>3)</sup> und W. Nernst<sup>4)</sup> geprüft. Als Beispiel mag die electromotorische Kraft der Kette:

Silber | Silbernitrat  $\frac{1}{10}$  normal | Silbernitrat  $\frac{1}{100}$  normal | Silber  
angeführt werden, welche bei der Beobachtung 0,055 Volt gab und nach der Rechnung 0,0572 Volt betragen sollte. In ähnlicher Weise lassen sich auch einige Classen von Flüssigkeitsketten berechnen.

Für die bei weitem wichtigste Classe der umkehrbaren Ketten, welche nach dem Typus des Daniell'schen Elementes gebildet sind, glaubte man schon frühzeitig einen einfachen Ausdruck der electromotorischen Kraft gefunden zu haben. Schon im J. 1847 hat H. v. Helmholtz<sup>5)</sup> darauf hingewiesen, dass möglicherweise die electromotorische Kraft einer solchen Kette der algebraischen Summe derjenigen (mit dem mechanischen Wärmeäquivalent multiplicirten) Wärmetönungen gleich sein könnte, welche den bei Durchgang der Strom-einheit erfolgenden chemischen Processen entsprechen.

1) l. c. p. 848.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 154 u. 163. 1889.

3) J. Moser, Wied. Ann. 14. p. 62. 1878.

4) W. Nernst, l. c. p. 155.

5) H. v. Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandl. 1. p. 50. 1882.

Etwas später hat Sir W. Thomson<sup>1)</sup> die gleiche Beziehung aus dem Grundsatz der Erhaltung der Energie zu beweisen gesucht. Da durch die electromagnetische Strom-einheit in der Secunde 0,01118 g Silber abgeschieden werden, so werden durch denselben Strom  $0,01118/(2 \cdot 108)$  electrolytische Aequivalente irgend einer anderen Verbindung zerlegt.

Diese Zahl ist mit der Differenz der Wärmetönungen der betreffenden Verbindungen zu multipliciren und ferner durch Multiplication mit dem mechanischen Wärmeäquivalent:  $4,2 \cdot 10^7$  in Arbeitseinheiten umzusetzen.

Um endlich die electromotorische Kraft in Volts zu erhalten, ist noch mit  $10^9$  zu dividiren.

Hiernach ist die electromotorische Kraft  $E$  in Volts:

$$E = \frac{0,01118}{108 \cdot 2} \frac{4,2 \cdot 10^7}{10^9} (A - K).$$

$$E = 0,0,2174 (A - K) = \frac{A - K}{46000},$$

wenn  $A$  die Wärmetönung des an der Anode,  $K$  diejenige des an der Kathode sich abspielenden chemischen Vorganges ist.

Benutzt man die J. J. Thomson'schen Zahlen für die Wärmetönungen:

$$\text{Zn, O, SO}_3\text{Aq.} = 106\,090,$$

$$\text{Cu, O, SO}_3\text{Aq.} = 55\,960,$$

entsprechend dem Daniell'schen Element, so würde für dasselbe:

$$E = \frac{50130}{46000} = 1,089 \text{ Volt}$$

sein. Diese zufällig sehr günstige Uebereinstimmung mit dem wahren Werth der electromotorischen Kraft hat bewirkt, dass man längere Zeit hindurch der oben angegebenen Formel allgemeine Gültigkeit zuschrieb.

Durch die eingehenden Untersuchungen von F. Braun<sup>2)</sup> und Alder Wright und C. Thompson<sup>3)</sup> wurde aber fest-

1) W. Thomson, Phil. Mag. (4) 2. p. 429 u. 551. 1851.

2) F. Braun, Wied. Ann. 5. p. 182. 1878; 16. p. 561. 1882; 17. p. 593. 1882.

3) Alder Wright u. C. Thompson, Phil. Mag. (5) 19. p. 27, 102, 197. 1885.

gestellt, dass dieselbe sich durchaus nicht in allen Fällen als richtig bewährt. Es ergaben sich dabei die folgenden Resultate:

1) Es gibt Ketten, bei denen die oben auseinander-gesetzte Berechnung der electromotorischen Kraft nahezu zutrifft. Dieselben bestehen aus Combinationen von Zink, Cadmium oder Kupfer in den Lösungen ihrer Sulfate oder Acetate.

2) Bei anderen Ketten ist die beobachtete electromotorische Kraft kleiner, als die berechnete (hauptsächlich wenn der positive Pol derselben Silber oder Blei ist).

3) Es gibt Ketten, bei denen die beobachtete electromotorische Kraft die berechnete übertrifft. Dies findet besonders statt, wenn der positive Pol Eisen oder Quecksilber ist, oder wenn Blei den negativen Pol bildet.

Ja es gibt sogar Ketten, bei denen die electromotorische Kraft das entgegengesetzte Vorzeichen hat<sup>1)</sup>, wie die berechnete und andere, bei denen das Vorzeichen mit der Temperatur sich ändert, bei welcher die Beobachtung stattfindet.

Für den ersten dieser beiden Fälle mag die Kette: Aluminium und Zink in den Lösungen ihrer Sulfate als Beispiel angeführt werden.<sup>2)</sup> Dieselbe sollte nach der Berechnung die electromotorische Kraft 0,982 Volt mit Zink als positivem Pol besitzen. Die Beobachtung gibt dagegen Aluminium als positiven Pol und die electromotorische Kraft 0,537 Volt.

Ein merkwürdiges Element, bei welchem mit der Temperatur eine Veränderung des Vorzeichens der electromotorischen Kraft stattfindet, hat F. Streintz<sup>3)</sup> untersucht. Es besteht dasselbe aus Silber in Silbersulfatlösung und Quecksilber in Berührung mit Quecksilbersulfat. Bei niedriger Temperatur ist Silber, bei höherer Quecksilber der positive Pol. Die Temperatur des Zeichenwechsels ist verschieden bei den einzelnen Elementen, liegt aber zwischen 10° und 30°.

Da die oben besprochene Berechnung der electromotori-

---

1) Eine Zusammenstellung dieser Ketten bei Alder Wright und C. Thompson, l. c. p. 211.

2) A. P. Lauric, Phil. Mag. (5) 22. p. 213. 1886.

3) F. Streintz, Wien. Ber. 98. Abth. IIa. 1889. Wied. Ann. 38. p. 514.

schen Kraft auf den Satz der Erhaltung der Energie zurückgeht, indem sie auf der Erwägung beruht, dass die Arbeit der electrischen Kräfte bei dem Stromdurchgang durch das Element der Arbeit der chemischen Kräfte gleich sein muss, so ist die Frage von grossem Interesse, worin der Mangel an Uebereinstimmung zu suchen ist.<sup>1)</sup>

Derselbe kann zunächst darin seinen Grund haben, dass die zur Berechnung herangezogenen chemischen Processe überhaupt gar nicht in der angenommenen Weise verlaufen. Dies ist z. B. bei der oben erwähnten Aluminium-Zinkkette sicher der Fall. Bei derselben ist wahrscheinlich auch gar nicht das Aluminium als solches in Berührung mit der Sulfatlösung. Vielmehr ist anzunehmen, dass dasselbe durch eine dünne Schicht eines Suboxyds von der Flüssigkeit getrennt ist.

Dann aber treten nachweislich in allen bis jetzt bekannten Fällen des Ueberganges von Electricität von einem Metall zu einer Flüssigkeit und umgekehrt directe, locale Wärmeentwickelungen (gewöhnlich Production von Wärme an der Anode und Verbrauch an der Kathode) auf. Letztere müssen selbstverständlich bei dem Ansatz der Energiegleichung mitberücksichtigt werden.

Bezeichnet man — wie oben — die Wärmetönung des chemischen Processes für die Stromeinheit und Zeiteinheit an der Anode mit  $A$ , an der Kathode mit  $K$ , mit  $c$  den oben berechneten Factor, die wirklich bei Stromdurchgang auftretende Wärmeerzeugung an der Anode mit  $a$ , den durch Abkühlung zu erkennenden Wärmeverbrauch an der Kathode mit  $k$ , beide Wärmemengen nach mechanischem Maass gemessen, so ist jetzt an Stelle der Gleichung:

$$E = c\{A - K\}$$

zu setzen:  $E = c(A - K) - (a - k).$

Man kann für die letzte Gleichung auch schreiben:

$$E = c\left\{A\left(1 - \frac{a}{cK}\right) - K\left(1 - \frac{k}{cK}\right)\right\}$$

oder:  $E = c\{Ax - Ky\},$

1) Vgl. G. Wiedemann, *Electricität* 2. p. 865. E. F. Herroun, *Phil. Mag.* (5) 27. p. 209. 1889.

wenn: 
$$x = 1 - \frac{a}{cA}, \quad y = 1 - \frac{k}{cK}$$

gesetzt wird. Der Ausdruck für die electromotorische Kraft ist dadurch auf eine Form gebracht, welche derselben bereits von F. Braun<sup>1)</sup> gegeben wurde.

Die Factoren  $x$  und  $y$  bezeichnet derselbe als electromotorische Nutzeffekte.

Andererseits hat H. von Helmholtz<sup>2)</sup> nachgewiesen, dass die local entwickelten Wärmemengen  $a$  und  $k$  der absoluten Temperatur  $\vartheta$  proportional sind, sodass:

$$a = \alpha \cdot \vartheta, \quad k = \kappa \cdot \vartheta$$

zu setzen ist. Denn in diesem Falle ist, vorausgesetzt, dass  $A$  und  $K$  oder wenigstens die Differenz  $A - K$  von  $\vartheta$  unabhängig ist, die Bedingung zu erfüllen, dass:

$$\vartheta \frac{dE}{d\vartheta} = -(a - k).$$

Hiernach wäre der Ausdruck für die electromotorische Kraft:

$$E = c(A - K) - (\alpha - \kappa) \vartheta.$$

Ist die eben gemachte Annahme nicht allgemein gestattet, sind  $A$  und  $K$  ebenfalls Functionen der Temperatur, so hätte man die Differentialgleichung:

$$E - \vartheta \frac{dE}{d\vartheta} = c(A - K)$$

zu lösen, deren rechte Seite eine Function von  $\vartheta$  ist. Das Integral dieser Gleichung kann man in der folgenden Form schreiben:

$$E = \left\{ c(A - K) - (\alpha - \kappa) \vartheta - c \vartheta \int \frac{d(A - K)}{d\vartheta} \frac{d\vartheta}{\vartheta} \right\}.$$

In den meisten Fällen ist die Veränderung der Verbindungswärmen  $A$  und  $K$  in gleicher Weise von der Temperatur abhängig, sodass das letzte Glied keinen erheblichen Einfluss haben kann.<sup>3)</sup>

Schliesslich mag hier noch auf eine Formel für die electromotorische Kraft hingewiesen werden, welche J. J. Thom-

1) F. Braun, Wied. Ann. 16. p. 561. 1882; 17. p. 593. 1882.

2) H. v. Helmholtz, Wissenschaftl. Abh. 2. p. 962.

3) Vgl. hierüber G. Lippmann, Compt. rend. 99. p. 895. 1885.

son<sup>1)</sup> entwickelt hat. In der hier angenommenen Schreibweise würde die dort aufgestellte Differentialgleichung lauten:

$$\vartheta^2 \frac{d^2 E}{d\vartheta^2} - \vartheta \frac{dE}{d\vartheta} + E = c(A - K).$$

Hiernach wäre die Berechnung der electromotorischen Kraft streng umkehrbarer Ketten zurückgeführt auf die Kenntniss der Wärmetönungen der chemischen Processe und auf diejenige der localen Wärmeentwickelungen bei Uebergang der Electricität von Metall in die Salzlösung des Metalles.

Für letztere liegen directe Beobachtungen vor von Bouty<sup>2)</sup>, H. Jahn<sup>3)</sup> und W. Gill<sup>4)</sup>, die zum Theil noch zu verschiedenen Resultaten geführt haben. Selbstverständlich können nur diejenigen Wärmeentwickelungen hier in Betracht kommen, welche bei einem Zustande der Salzlösung erfolgen, bei dem der Vorgang noch ein vollständig umkehrbarer ist. Diese Bedingung hört im allgemeinen auf erfüllt zu werden, wenn ein starker Strom lange Zeit durch die Lösung geht oder wenn letztere sehr verdünnt ist. W. Gill hat übrigens noch das beachtenswerthe Resultat gefunden, dass die genannten Uebergangswärmen von der Concentration abhängen und bei grösserer Verdünnung (bei den Lösungen der Sulfate von Zink, Cadmium und Kupfer) kleiner werden. Hiernach müssten dieselben auch einen Einfluss auf die Berechnung der Concentrationsketten ausüben, bei denen derselbe bisher nicht berücksichtigt wurde.

## 2. Plan und Anordnung der Untersuchung.

Aus dieser kurzen Uebersicht kann man entnehmen, dass die Anzahl derjenigen galvanischen Ketten, deren electromotorische Kraft aus anderen Eigenschaften ihrer Componenten bis jetzt wirklich berechnet werden kann, noch eine kleine ist. Gerade die wichtigste und einfachste Beziehung, diejenige zu den Wärmetönungen, ist keineswegs

1) J. J. Thomson, Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemic. Autorisirte Uebersetzung. Leipzig 1890. p. 312.

2) Bouty, Compt. rend. 89. p. 146. 1879 u. 90. p. 987. 1880.

3) H. Jahn, Wied. Ann. 34. p. 755. 1888.

4) W. Gill, Inauguraldiss. Greifswald 1889 und Wied. Ann. 40. p. 115. 1890.



durch die Erfahrung allgemein bestätigt worden. Bestände dieselbe durchweg, so könnte man sie als Grundlage einer modernen chemischen Theorie der galvanischen Kette bezeichnen. Andererseits lässt sich eine gewisse, allgemeine Analogie zwischen den Potentialdifferenzen eines Metalles gegen eine Salzlösung einerseits und der Wärmetönung bei Bildung dieses Salzes nicht verkennen. So ist z. B. die Reihenfolge der Metalle nach ihren Wärmetönungen bei Bildung der hauptsächlichsten Salze im Ganzen dieselbe, wie in den sogenannten electrischen Spannungsreihen der Metalle.

Es schien uns daher von Interesse, eine Reihe hierhin gehörender, noch keineswegs erschöpfend behandelter Fragen näher zu untersuchen. Dabei glaubten wir nicht mehr bei den umkehrbaren Ketten stehen bleiben zu sollen. Es schien uns im Gegentheil von Wichtigkeit, festzustellen, ob und in welcher Weise ähnlich zusammengesetzte, constante und inconstante Ketten sich in ihrer electromotorischen Kraft unterscheiden.

Lässt man z. B. in der Clark'schen Kette:

Zink | Zinksulfat | Quecksilbersulfat | Quecksilber

das Quecksilbersulfat fort, so wird die Kette sehr inconstant. Der geringste Strom, welcher Zink in das Quecksilber treibt, genügt, um die electromotorische Kraft der Kette fast auf Null herunterzudrücken. Wie unterscheidet sich nun die mit Vorsicht untersuchte Kette von der Clark'schen? Wie wird sich ferner die electromotorische Kraft ändern, wenn man bei dieser Kette das Zinksulfat durch die Sulfate anderer Metalle ersetzt, ferner wenn man die gleichen Untersuchungen für die Chloride, Bromide und Jodide anstellt?

Wir haben uns hierbei zunächst auf eine kleine Anzahl von Metallen beschränkt, und um dieselben in Oberflächenzuständen zu benutzen, welche möglichst unverändert erhalten werden können, haben wir dieselben als schwache Amalgame angewandt. Es ist bekannt — und noch vor Kurzem durch eine eingehende Untersuchung von S. Lindeck<sup>1)</sup> bestätigt worden —, dass sich die Amalgame der meisten Metalle auch bei ziemlich geringem Procentgehalt electromotorisch fast genau ebenso verhalten wie die Metalle selbst. Diese Amal-

1) S. Lindeck, Wied. Ann. 35. p. 311. 1888.

game sind bei einem Gehalt an Metall von 1 bis 2 Proc. noch vollkommen flüssig. Sie wurden in U-förmige Glasröhren gefüllt. In den längeren Schenkel konnte ein Platindraht getaucht werden. Doch konnte die Oeffnung desselben auch mit einem kleinen Compressionsapparat verbunden werden, durch welchen die Höhe des Amalgams in dem kürzeren Schenkel regulirt wurde. Letzterer tauchte in die zu untersuchende Flüssigkeit. Durch Heben und Senken der Quecksilbersäule wurde die Flüssigkeit in das obere Ende der Röhren eingeführt und in Berührung mit der Quecksilberoberfläche gebracht. Der Vorthail dieser Anordnung im Vergleich zu festen Metallelektroden besteht vor Allem darin, dass man durch Ausstossung eines oder einiger Tropfen von Amalgam stets leicht eine ganz neue und absolut reine Oberfläche hervorbringen kann.

Wir haben in dieser Weise die Amalgame von Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Wismuth stets im Vergleich zu reinem Quecksilber untersucht.

Zur Untersuchung der electromotorischen Kraft unserer Elemente:

Quecksilber | Flüssigkeit | Amalgam  
wurde die Compensationsmethode mit Anwendung eines Spiegelgalvanometers benutzt. Die beiden Rollenpaare desselben hatten über 10000 S.-E. Widerstand. Als compensirende Kette dienten drei Daniell'sche Elemente, neben welche ein Widerstand von 3000 S.-E. eingeschaltet war. Der zu verändernde Zweigwiderstand bestand aus einem Widerstandskasten von Hartmann und Braun.

Zur Controlle der Daniells diente ein Clarkelement, welches stets abwechselnd mit den zu untersuchenden Elementen durch die 3 Daniell compensirt wurde. Anfänglich benutzten wir ein selbstverfertigtes Element, welches häufig mit einem Normaldaniell verglichen wurde. Dasselbe war zwar recht constant, hatte aber eine etwas grosse electromotorische Kraft von 1,465 Volt. Später wurde dasselbe durch ein von R. Fuess bezogenes und von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg geprüftes Clarkelement ersetzt.

Ebenso wurde anfänglich käufliches, sogenanntes chemisch

reines Quecksilber benutzt, und es wurden die Amalgame direct durch Einführung käuflicher chemisch reiner Metalle in das Quecksilber hergestellt. Nachdem wir indess in den Besitz eines Weinhold'schen Quecksilberdestillationsapparates gelangt waren, wurde das Quecksilber zweimal destillirt. Ferner wurden die Amalgame durch electrolytische Abscheidung der Metalle auf einer Quecksilberkathode hergestellt, sodass wir annehmen dürfen, bei diesen letzten Reihen wirklich mit chemisch reinen Materialien gearbeitet zu haben. Nur bei dem Wismuth gelang uns die electrolytische Bildung des Amalgams nicht. Hier wurde daher reines Wismuth in dem reinen Quecksilber aufgelöst.

### 3. Ergebnisse der Versuche.

Unsere ersten Versuche behandelten die electromotorischen Kräfte der oben angeführten Amalgame gegen Quecksilber in einer grösseren Anzahl von Lösungen von Sulfaten und Chloriden, welche zum Theil auch in verschiedenen Concentrationen benutzt wurden. Um unser Forschungsgebiet einigermaassen zu beschränken, haben wir vorläufig die stark verdünnten Lösungen ausgeschlossen, bei welchen eigenthümliche Veränderungen der electromotorischen Kräfte mit der Concentration vorzukommen scheinen.<sup>1)</sup>

Wir stellen die Ergebnisse zunächst für Zink und Cadmium gegen Quecksilber in den beiden folgenden Tabellen zusammen. Die neben den Salzen stehenden Zahlen bedeuten die specifischen Gewichte der Lösungen.

Tabelle 1.

Lösungen		Zink	Cadmium
MgSO <sub>4</sub>	1,204	1,270	0,845
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,027	1,308	0,890
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,071	1,319	0,902
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,039	1,307	0,872
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,108	1,310	0,878
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,091	1,278	0,849
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,181	1,290	0,867
ZnSO <sub>4</sub>	1,195	1,237	0,880
ZnSO <sub>4</sub>	1,403	1,187	0,863
CdSO <sub>4</sub>	1,139	—	0,810
CdSO <sub>4</sub>	1,159	—	0,809
MnSO <sub>4</sub>	1,132	1,257	0,842

1) Vgl. G. Gore, Phil. Mag. (5) 29. p. 401. 1890.

Tabelle 2.

Lösungen		Zink	Cadmium
KCl	1,153	1,132	0,775
NaCl	1,190	1,108	0,767
NH <sub>4</sub> Cl	1,064	1,116	0,764
ZnCl <sub>2</sub>	1,054	1,062	0,758
CdCl <sub>2</sub>	1,213	—	0,680

Da ein Clarkelement die electromotorische Kraft 1,438, ein Calomelelement diejenige 1,074 besitzt, so sieht man, dass durch Uebergang von der constanten zur inconstanten Form in dem einen Falle die electromotorische Kraft etwas kleiner, im anderen etwas grösser geworden ist.

Der Anblick der beiden Tabellen lässt ohne weiteres erkennen, dass das Metall der Salzlösung keinen erheblichen Einfluss auf die electromotorische Kraft ausübt. Nur in dem Falle sind die Werthe derselben kleiner, wenn das betreffende Metall dasselbe ist, wie dasjenige der einen Electrode (Zink oder Cadmium). Dagegen sind die electromotorischen Kräfte der beiden Combinationen erheblich geringer, wenn man von den Sulfaten zu den Chloriden übergeht. Die Werthe derselben sind ferner, wie uns der Vergleich mit anderen Reihen gezeigt hat, innerhalb gewisser — aber ziemlich enger — Grenzen variabel. Eine der Hauptursachen dieser Erscheinung hat vor Kurzem E. Warburg<sup>1)</sup> eingehend untersucht: die Einwirkung der in der Lösung enthaltenen Luft, insbesondere des Sauerstoffs auf die Electroden. Bestehen beide Electroden aus demselben Metall, ist aber die Flüssigkeit um die eine Electrode luftfrei, um die andere lufthaltig, so ist die „Vacuumelectrode“ anodisch gegen die „Luftelectrode“ oder es ist letztere der positive Pol des auf diese Weise gebildeten Elementes.

Der Luftzutritt zu unseren stets zuvor ausgekochten Flüssigkeiten war nicht ausgeschlossen. Jedoch war unsere ganze Anordnung derart, dass jedenfalls keine schnellen Aenderungen des Luftgehaltes in der Nähe der Electroden stattfinden konnte. Aus diesem Grunde zeigten auch unsere

1) E. Warburg, Wied. Ann. 35. p. 322. 1889.

Messungen in einem Zeitraume von etwa einer halben Stunde in den bei weiten meisten Fällen ganz constante Werthe.

Mit Berücksichtigung dieser Umstände schlossen wir schon aus unseren ersten Versuchen, dass die electromotorischen Kräfte ausser von den beiden Metallen hauptsächlich von dem electronegativen Bestandtheil des gelösten Salzes abhängig seien. Es handelte sich also darum, diese Abhängigkeit für eine Reihe der wichtigsten Fälle festzustellen.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate dieser mit reinen Materialien angestellten Versuche.

Tabelle 3. Chloride.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
NaCl 1,082	1,121	0,756	0,587	0,563	0,257
KCl 1,098	1,126	0,752	0,609	0,562	0,329
ZnCl <sub>2</sub> 1,104	1,025	0,757	0,647	0,527	0,258
CdCl <sub>2</sub> 1,075	—	0,698	0,597	0,565	0,231

Tabelle 4. Bromide.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
NaBr 1,105	0,982	0,630	0,542	0,448	0,215
KBr 1,090	1,010	0,641	0,567	0,462	0,228
ZnBr <sub>2</sub> 1,115	0,881	0,624	0,500	0,404	0,148
CdBr <sub>2</sub> 1,075	—	0,561	0,472	0,451	0,173

Tabelle 5. Jodide.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
NaJ 1,063	0,830	0,463	0,453	0,248	0,041
KJ 1,031	0,831	0,457	0,434	0,272	0,050
ZnJ <sub>2</sub> 1,112	0,675	0,476	0,345	0,236	0,033
CdJ <sub>2</sub> 1,059	—	0,418	0,326	0,313	0,053

Tabelle 6. Sulfate.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,116	1,361	0,935	0,873	0,801
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,070	1,394	0,961	0,877	0,795
ZnSO <sub>4</sub> 1,150	1,274	0,963	0,847	0,778
CdSO <sub>4</sub> 1,127	—	0,923	0,837	0,833

Tabelle 7. Nitrate.

Lösungen	Zink	Cadm.	Zinn	Blei	Wismuth
$\text{NaNO}_3$ 1,070 (neutral)	1,328	0,887	0,821	0,736	0,462
$\text{NaNO}_3$ 1,095 (neutral)	1,331	0,880	0,762	0,745	0,473
$\text{NaNO}_3$ mit Säure	1,484	1,089	0,906	0,918	0,476
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (sauer r.)	1,295	0,919	0,761	0,740	0,468
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ mit Säure	1,439	1,092	0,905	0,910	0,476
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (sauer r.)	—	1,042	0,940	0,929	0,508

Tabelle 8. Säuren.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1,017	1,521	1,124	0,958	0,949	0,483
$\text{HNO}_3$ 1,0095	1,509	1,111	0,942	0,907	0,493
$\text{ClH}$ 1,0035	1,152	0,779	0,788	0,553	0,163

Tabelle 9. Carbonate und Alkalien.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1,316	0,844	0,989	0,738	0,456
$\text{K}_2\text{CO}_3$	1,316	0,849	0,987	0,722	0,454
$\text{NaHO}$	1,378	0,804	1,063	0,975	0,516
$\text{KHO}$	1,375	0,812	1,079	0,984	0,484
$\text{NH}_4\text{O}$	1,301	0,792	0,904	0,550	0,286

Aus den vorstehenden Tabellen ziehen wir die folgenden Schlüsse:

1. Die *electromotorischen Kräfte* der von uns untersuchten Ketten hängen hauptsächlich ab:

a) von dem Metall der beiden Electroden,

b) von dem *electronegativen Bestandtheil* der Salzlösung.

Die Reihenfolge der Metalle in den Salzlösungen ist überall dieselbe, wenn auch die einzelnen Metalle zum Theil etwas weiter, zum Theil etwas näher rücken.

Ein gleiches gilt auch für die freien Säuren. Dagegen konnten auch wir die schon bekannte bemerkenswerthe Veränderung der Spannungsreihe<sup>1)</sup> für die Alkalien constatiren; bei welchen Zinn und Blei eine auffallend hohe Stellung (besonders im Vergleich zu Cadmium) einnehmen.

Am grössten und nahezu gleich sind die *electromotorischen Kräfte* für Schwefelsäure und Salpetersäure. Für die

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. 1. p. 652. 1882.

Salzsäure sind dieselben viel kleiner und nur wenig grösser als für die neutralen Chloride.

Für die Salzlösungen folgen die electromotorischen Kräfte der Grösse nach in der Reihe:

Sulfate, Nitrate, Carbonate, Chloride, Bromide, Jodide. Die drei ersteren sind wenig voneinander verschieden. Die electromotorischen Kräfte der Nitrate gaben zum Theil leicht veränderliche Werthe. Die geringste Spur von freier Säure liess die electromotorische Kraft erheblich ansteigen.

2) *Von dem Metall der Salzlösung sind die electromotorischen Kräfte nur dann abhängig, wenn dasselbe mit dem Metall der einen Electrode übereinstimmt. In diesem Fall ist die electromotorische Kraft kleiner.*

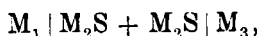
Diese Thatsache wurde für Zink und Cadmium constatirt bei den Sulfaten, Chloriden, Bromiden, Jodiden. Bei den Nitraten war dieselbe zum Theil durch den Einfluss der sauren Reaction der Salzlösungen verdeckt. Die electromotorischen Kräfte erwiesen sich gegen Spuren freier Salpetersäure ausserordentlich empfindlich. Die von uns benutzten Salze von Zink und Cadmium reagirten sämmtlich schwach sauer. Diesem Einfluss schreiben wir es auch zu, dass auch Zinn, Blei und Wismuth in einzelnen Fällen abweichende Werthe von den electromotorischen Kräften in den Lösungen der neutralen Alkalisalze zeigten. Ueberhaupt ist das Wismuth ein Metall, bei welchem die Bestimmungen der electromotorischen Kraft oft erhebliche Schwankungen zeigten, und besonders auch auf Erschütterungen reagirten. Aus diesem Grunde sind für Schwefelsäure die Werthe für Wismuth fortgelassen.

Eine Erklärung dieser Ergebnisse scheint uns in der von E. Warburg<sup>1)</sup> herrührenden Auffassung der inconstanten Elemente zu liegen. Die Grundlage derselben bildet die Annahme, dass an der Grenze Metall-Salzlösung eine geringe Menge des Metalls in Lösung übergeht. Da es sich hierbei nur um eine Grenzschicht von molecularer Dicke handelt, so genügen hierzu Metallmengen, welche mit den gewöhnlichen

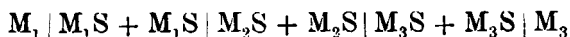
---

1) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 327 u. 338. 1889. — Vgl auch W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 147. 1889.

chemischen Hülfsmittel nicht mehr nachweisbar sind. Auch ist die neuere Auffassung in der Chemie, nach welcher der grössere Theil der Molecüle eines gelösten Salzes in seine Theilmolecüle zerfallen ist, dieser Annahme günstig. Nach derselben ist es wohl denkbar, dass z. B. an der Grenze einer Chlornatriumlösung gegen Zink vorübergehend sich Chlorzinkmolecüle bilden und zersetzt werden, jedoch in der Weise, dass fortdauernd eine gewisse Anzahl derselben vorhanden ist. Hiernach würde die electromotorische Kraft einer Kette, bestehend aus den Metallen  $M_1$  und  $M_3$  in der Lösung eines Salzes  $M_2S$ , anstatt aus den Potentialdifferenzen:



aus der Combination:



bestehen.

Diese Anordnung als wirklich vorhanden vorausgesetzt, würde sich das Element in ein umkehrbares verwandelt haben.<sup>1)</sup> Selbstverständlich wird es sich als solches nicht einem electrischen Strom von endlicher Grösse gegenüber verhalten. Alle theoretischen Betrachtungen über die electromotorischen Kräfte setzen aber auch nur die Umkehrbarkeit für beliebig kleine Electricitätsmengen voraus.

Es schien daher auch nicht unangemessen, die Wärmetönung des chemischen Processes zum Vergleich heranzuziehen. Man ersieht zunächst, dass dabei die Verbindungswärme des Metallsalzes herausfällt und im wesentlichen die Wärmetönungen der Endglieder übrig bleiben. Es steht damit in bester Uebereinstimmung das Resultat, dass die electromotorischen Kräfte von dem Metall der Salzlösung nahezu unabhängig sind.

Wir lassen hier noch einige thermochemische Daten für die Bildungswärmen einer Reihe wässriger Salzlösungen nach J. Thomsen<sup>2)</sup> folgen.

1) E. Warburg, l. c. p. 338.

2) J. Thomsen, Thermochem. Untersuch. 3. p. 505, 506, 508, 509, 516, 518. Leipzig 1883.



Tabelle 10.

	Sulfate	Nitrate	Chloride	Bromide	Jodide
Zink . . .	106 090	102 510	112 840	90960	60540
Cadmium . .	89 880	86 000	96 250	75640	47870
Blei . . .	73 800	68 070	75 970	54410	—
Quecksilber .	—	37 070	59 860	—	—

Vergleicht man die entsprechenden Differenzen dieser Wärmetönungen mit den beobachteten electromotorischen Kräften, so ist eine gewisse Analogie nicht zu verkennen. Die Werthe nehmen meist ab, wenn man von den Chloriden zu den Bromiden, von diesen zu den Jodiden übergeht, ebenso wie die electromotorischen Kräfte. Bei Vergleich der Nitrate und Chloride sind die Differenzen für erstere überwiegend, weil die Reihe steiler abfällt, als bei den Chloriden.

Die folgende Tabelle 11 enthält eine Zusammenstellung der Einzelresultate, wie sie sich nach der oben gemachten Annahme ergeben. Hierbei sei noch bemerkt, dass zu den Werthen der beobachteten electromotorischen Kräfte diejenigen herangezogen wurden, welche den neutralen K- und Na-Lösungen entsprachen.

Tabelle 11.

Electroden	Lösung	berechn.	beob.	Differenz beob.—ber.
Zn—Cd	Sulfat	0,352	0,429	+0,077
„	Nitrat	0,358	0,446	+0,088
„	Chlorid	0,361	0,369	+0,008
„	Bromid	0,333	0,361	+0,028
„	Jodid	0,275	0,370	+0,095
Zn—Hg	Nitrat	1,422	1,329	—0,093
„	Chlorid	1,151	1,123	—0,028
Cd—Hg	Nitrat	1,064	0,883	—0,181
„	Chlorid	0,790	0,747	—0,043
Zn—Pb	Sulfat	0,702	0,579	—0,123
„	Nitrat	0,748	0,589	—0,159
„	Chlorid	0,802	0,561	—0,241
„	Bromid	0,794	0,541	—0,253
Cd—Pb	Sulfat	0,350	0,150	—0,200
„	Nitrat	0,390	0,143	—0,247
„	Chlorid	0,441	0,192	—0,249
„	Bromid	0,461	0,180	—0,281
Pb—Hg	Nitrat	0,674	0,740	+0,066
„	Chlorid	0,349	0,562	+0,213

Die Unterschiede der beobachteten und berechneten electromotorischen Kräfte sind von derselben Grössenordnung wie bei den constanten Ketten. Ist Blei oder Quecksilber der positive Pol, so sind die beobachteten Werthe zu klein, ist dagegen Blei der negative Pol, so sind dieselben zu gross. Die Mitberücksichtigung der localen Wärmeentwicklung an den Electroden scheint hier erst recht unerlässlich. Dieselbe kann wahrscheinlich als Maass der Arbeit für die Veränderung der angenommenen Grenzsichten angesehen werden.

Die bemerkenswerthe Erscheinung, dass Zink und Cadmium in ihren eigenen Salzen etwas geringere electromotorische Kräfte liefern, als in den Salzen der Alkalien, hat man wohl dadurch zu erklären, dass die Grenzsicht in der fremden Salzlösung stark verdünnt, diejenige in der eigenen Lösung der Natur der Sache nach concentrirt ist. Das in der concentrirten Lösung stehende Metall steht aber tiefer in der Spannungsreihe, als dasjenige in der verdünnten, die electromotorische Kraft des ersteren gegen Quecksilber ist also kleiner.

Es scheint hiernach, dass für die Theorie der galvanischen Ketten die wesentlichsten Grundlagen gefunden sind.

1) Die electromotorische Kraft ist zu berechnen aus den Wärmetönungen der chemischen Processe, aber mit Berücksichtigung der an den Electroden sich abspielenden localen Wärm Vorgänge.

2) Die inconstanten Ketten sind auf die constanten Ketten durch die Annahme molecularer Schichten von Lösung der Electrodenmetalle zurückzuführen. Letztere sind als verdünnte Lösungen aufzufassen. Ihre Concentration hängt von mancherlei Umständen ab, welche noch durch weitere Versuche festgestellt werden müssen.

Greifswald, den 15. August 1890.

---