

29. Galvanische Ketten.

VICTOR ROTHMUND. Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten. Ostwald's ZS. f. phys. Chem. 15, 1—32, 1894†.

Nach einer kurzen historischen Einleitung entwickelt der Verf. die bekannte NERNST'sche Formel über die Grösse der Potentialdifferenz an der Berührungsfläche von Metall und Elektrolyt und geht dann zur Schilderung seiner eigenen Versuche über, bei welchen die elektromotorische Kraft an beiden Elektroden eines galvanischen Elementes unabhängig von einander gemessen und mit der gesammten elektromotorischen Kraft des Elementes verglichen wurde. Zu den Versuchen wurden ausser Quecksilber eine Reihe flüssiger Amalgame verwendet, deren elektromotorische Kraft nahezu derjenigen der Metalle selbst gleich ist, wenn diese Metalle weniger „edel“ als das Quecksilber sind. Die theoretische Grundlage für die Messungen bildet der aus der Theorie der Doppelschichten, sowie aus OSTWALD's Princip der virtuellen Energieänderungen abgeleitete Satz, dass die Potentialdifferenz des Quecksilbers z. B. gegen eine Flüssigkeit gleich derjenigen elektromotorischen Kraft ist, bei deren Einschaltung die Oberflächenspannung des Quecksilbers ihr Maximum erreicht. Die Versuchsanordnung ist in der Abhandlung nachzusehen. Untersucht wurden reines Quecksilber gegen n-Schwefelsäure und n-Salzsäure, dann die Amalgame von Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Zink gegen n-Schwefelsäure und diejenigen von Zinn und Thallium gegen n-Salzsäure. Um die Concentration der Metallionen constant zu erhalten, waren die Säuren mit den betreffenden Metallsalzen gesättigt. Die gefundenen Werthe der Potentialdifferenzen sind (in derselben Reihenfolge) in Volt ausgedrückt: 0,926, 0,560; 0,008, 0,478, 0,445, — 0,079, — 0,587; 0,080 und 0,089. Nun wurden Ketten aus solchen Einzelelektroden hergestellt, und ihre elektromotorische Kraft wurde gemessen. Dieselbe fand sich in genügender Uebereinstimmung mit der aus den obigen Einzelwerthen berechneten elektromotorischen Kraft (nur bei den Amalgamen von Zinn, Cadmium und Thallium wurden geringe, aus oberflächlichen Concentrationsänderungen des Amalgams zu erklärende Abweichungen