Sitzungsberichte

der

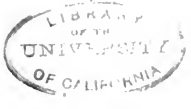
mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XVIII. Jahrgang 1888.



München
Verlag der K. Akademie
1889.

In Commission bei G. Franz.

Digitized by Google

Elektrometrische Untersuchungen.

Zweite Abhandlung[1])
von
H. Götz und A. Kurz in Augsburg.

(Eingelaufen 5. Mai.)

Nickel, Cadmium, Aluminium, Magnesium im destillierten Wasser.

§ 1. Nickel, frisch bezogen.

Ni_1 poliert, Ni_2 rauh. Dieses Metall, wieder allgemein auch mit M bezeichnet, bildet in Drahtform den positiven Pol des galvanischen Elementes (bezw. „Doppelelementes") $M \parallel Zn$, dessen Flüssigkeit schon genannt und dessen Zinkdraht wiederum vor und nach jedem Versuche frisch poliert wurde.

Diese Potentialdifferenz hub an mit dem Werte + 5,35, das ist wenig mehr als dies beim Eisen (statt des Nickels) der Fall war und wenig mehr als die Hälfte der anfänglichen Potentialdifferenz $Cu \parallel Zn$ (s. genannte Abh.). Vom 8. Juli bis 16. August stieg die Potentialdifferenz des Ni bis ungefähr 8,8, wobei Ni_2 meist etwas höher stand als Ni_1. Von da ab bis 19. November im destillierten Wasser geblieben, zeigte

$$Ni_1 \parallel Zn = 9{,}1 \qquad Ni_2 \parallel Zn = 8{,}8.$$

1) Die erste siehe im vorjährigen Bande S. 195 — 219. Ausser den dort schon genannten Abhandlungen einschlägigen Inhaltes von unserer Seite kamen seither noch hinzu im Centralblatte für Elektrotechnik „Gegen die Contakttheorie" S. 10, 176 u. 375 im heurigen Jahre; insbesondere die letzte Abhandlung „Messung elektromotorischer Kräfte an Hydro-Elementen" zeigt das *Cu, Fe, Pb, Zn* im Grundwasser.

Digitized by Google

Dieses Steigen von rund $5^1/_2$ bis 9 vollzog sich von $5^1/_2$ bis 7 schon in der ersten Stunde, in den folgenden Tagen schwankte die Ablesung zwischen 7 und 8, später zwischen 8 und gegen 9.

Eine unterdessen notwendig gewordene Revision der Ladungssäule erhöhte die Empfindlichkeit unseres Instrumentes im Verhältnisse 8 zu 9 (s. § 11 der 1. Abhandlung), was bei den vorhin angegebenen Endwerten schon in Abzug gebracht wurde.

Zweite Versuchsreihe: Beide Drähte wurden mehrmals stark ausgeglüht, dann der erstere poliert, der zweite rauh gemacht. Es wurde beobachtet successive

Ni_1:	7,62	9,40	9,74	9,57	9,41	9,59	9,51
Ni_2:	6,67	9,33	9,66	9,80	9,86	9,60	9,85,

von welchen Zahlen, wie auch fürderhin, nichts mehr gemäss dem vorletzten Absatze abgezogen wurde. Auch mit Rücksicht hierauf verbleiben noch die Anfangswerte höher als vorhin, die Endwerte aber nahe gleich wie vorhin.

Dritte Versuchsreihe: Ni_1 mit O beladen und poliert: dessen Oberfläche erschien mit einer starken Oxydschichte bedeckt. Ni_2 mit H beladen.

Ni_1:	6,44	7,46	9,43	9,27	9,34	9,79	9,99	9,53
Ni_2:	6,31	7,09	9,43	9,38	9,58	9,38	10,05	9,69.

Vierte Versuchsreihe: Ni_1 mit O beladen und die Oxydhaut belassen; beim Herausnehmen war der Draht ganz schwarz; eine halbe Stunde später war die Oxydhaut verschwunden, die Metallfläche blank. Ni_2 wie vorhin mit H beladen

Ni_1:	9,95	9,79	9,88	10,39
Ni_2:	6,69	7,61	7,87	8,76.

Alsdann wurde Ni_1 mit O beladen innerhalb des Wassers, Ni_2 belassen:

Digitized by Google

Ni_1:	8,91	9,91	10,44	10,27	10,39	10,07	10,10	10,51
Ni_2:	—	9,18	9,69	9,40	9,71	9,92	9,70	9,90.

Fünfte Versuchsreihe: Ni_1 und Ni_2 wurden im elektrolytisch entwickelten O 48 Stunden belassen; Ni_1 vorher poliert, Ni_2 nicht abgerieben; bei Ni_1 war keine Oxydhaut sichtbar, bei Ni_2 aber schon.

Die Zahlen zeigten keinen wesentlichen Unterschied zwischen Ni_1 und Ni_2 und schwankten unregelmässig zwischen 9,0 und 9,8.

Am Schlusse herausgenommen; es zeigte sich keine Spur von Oxydhaut.

§ 2. Cadmium.

Cd_1 poliert: Steigen von 1,7 bis 3,3, hernach Sinken bis 2,4.

Cd_2 rauh: Schwanken zwischen 1,6 und 2,1, Steigen bis 2,3, zuletzt 2,1.

Zweite Versuchsreihe: Beide in Oel gekocht, was sie brüchig machte, derart, dass der Cd_2-Draht bis auf die halbe Länge ungefähr abgebrochen ist.

Cd_1 frisch poliert: Hält sich am ersten Tage auf 3,6, und sinkt am nächsten Tage auf 3,0, welchen Wert es 3 Wochen lang beibehält.

Cd_2 frisch rauh gemacht: Sinkt rasch von 3,6 auf 3,0 und auf 2,8 am nächsten Tage; letzteren Wert ungefähr behielt es mehrere Wochen bei.

Sodann, in den nächsten 5 Wochen, zeigte Cd_1 Schwankungen zwischen 3,0 und 2,6, Cd_2 solche von 2,8 bis 2,6.

Das destillierte Wasser erneuert:

Cd_1 steigt von 2,8 allmählig bis 3,3.

Cd_2 von dem merklich kleineren Anfangswerte 2,1 auf 2,7.

Digitized by Google

§ 3. Aluminium, frisch bezogen.

Al_1 poliert: 1,15 1,62 1,77 1,65 2,42 innerhalb der 1. Halbstunde.

Al_2 rauh: 1,41 1,58 1,94 2,76 innerhalb der 1. Halbstunde.

Al_1 3,09, Al_2 3,75 drei Tage später,
7,7 6,2 drei Monate später.

Zweite Versuchsreihe: Beide Drähte in Oel gekocht, der erste aber 5 Tage hernach an der Luft, der zweite diese Zeit im Oel geblieben, hernach beziehungsweise frisch poliert und frisch rauh gemacht.

Am ersten Tage: 2 und je 1 Tag später:

Al_1 1,29 1,67 1,83; 4,17 4,96 5,20 5,39 5,38 5,77.
Al_2 −0,70 +0,53 0,68; 4,50 5,27 5,15 5,34 5,52 5,69

Nach diesem raschen Steigen erfolgte in den weiteren Tagen:

Al_1: Schwanken und eine geringe Abnahme, auf 4,5
Al_2: 5,27 5,48 5,11 5,63 5,36 5,37 3,29 2,87 2,56 3,17, also beim zweiten Drahte eine plötzliche starke Abnahme.

Dritte Versuchsreihe: Al_1 und Al_2 zwei Tage in elektrolytischem O; beim ersten zeigten sich Spuren von Oxydation, beim zweiten eine starke Oxydation.

Al_1: 4,81, Schwanken auf und ab bis zu 7,8.
Al_2: 5,33, langsame Abnahme und geringeres Schwanken bis 3,6.

Hernach wurden beide Drähte je übernacht in der Luft gelassen:

Al_1: 6,10 7,28 8,25 8,11 8,17 4,79 5,34 7,99 8,43.
Al_2: 3,73 7,77 6,48 7,24 7,88 8,29 8,32 8,90 8,41.

Am folgenden Tage waren beide im Wasser geblieben, hernach aber wieder in der Luft:

Al_1: 5,12 4,79 6,22 8,12 8,24.
Al_2: 5,53 8,28 9,47 9,16 9,52.

Digitized by Google

§ 4. Magnesium, frisch bezogen.

	Mg_1 poliert	Mg_2 rauh
20. Juli	— 4,15	21. Juli — 4,02
5′ später	— 3,35	— 3,58
10′ „	— 3,38	— 3,69
30′ „	— 3,53	20′spät. — 3,40
21. Juli	— 5,34	—
22. „	— 5,84	— 4.80

Uebernacht in Luft geblieben:

28. Juli	— 7,87	— 8,10
29. „	— 8,54	— 8,15
30. „	— 8,99	— 9,29
1. Aug.	— 9,22	— 9,40

In Wasser geblieben:

2. „	— 5,78	— 5,47

In Luft geblieben:

3. „	— 8,04	— 8,53
4. „	— 8,94	— 9,28

Uebernacht in Luft, ins Wasser *O* geleitet:

5. Aug.	— 9,46	— 9,41

Ebenso:

6. „	— 9,76	— 9,46

In Luft geblieben:

8. „	— 9,52	— 9,18

In Wasser geblieben:

12. „	— 6,05	— 5,56
13. „	— 5,89	— 5,54
14. „	— 5,27	— 5,09

Seit August im Wasser geblieben, zeigte sich am

10. Nov.	— 7,20	— 6,54
25. „	In Oel gekocht und dann beziehungsweise	
	poliert	rauh gemacht
	— 4,79	— 4,50
5′ später	— 4,33	— 4,06
10′ „	— 4,13	— 3,91
60′ „	—	— 3,32
26. Nov.	— 5,80	—
28. „	— 7,00	— 5,70

Und bis zum 25. Jan. schwankten beide in der Nähe der zwei letztangegebenen Werte, aber auch gleichwerdend, wie z. B. am

3. Jan.	— 6,92	— 6,96
25. „	— 6,19	— 5,90

In Wasser geblieben:

30. „	— 7,33	— 7,54

In Luft geblieben:

31. „	— 9,15	— 9.08

In Wasser geblieben:

1. Febr.	— 7,52	— 7,81

In Luft geblieben:

3. „	— 9,04	— 9,22

Beide stiegen bis zum

9. „	— 10,84	— 10,85

In Wasser geblieben:

10. „	— 7,04	— 7,20

Beide schwankten von da bis zum Minimum am

11. Febr.	— 6,41	— 6,68

Am 14. Februar abgeschlossen.

Diskussion der §§ 1 bis 4.

Sauerstoff-Aufnahme macht elektronegativ, Abgabe positiv. Jene *O*-Aufnahme mag nun Oxydation sein, wie bei den unedlen Metallen, oder Adhäsion und Condensation (Okklusion) wie bei den Edelmetallen. S. § 12 die Ergebnisse unserer ersten Mitteilung.

Digitized by Google

Zwischen diesen beiden Arten von Metallen steht das Kupfer, als Halbedelmetall; s. § 5 l. c. Das Nickel nun neigt noch mehr zu den Edelmetallen; eine Oxydation desselben, auf gewöhnlichem Wege, trat im destillierten Wasser nicht ein und auch die elektrolytisch hervorgerufene Oxydhaut verschwand binnen wenigen Stunden. Der niedere Anfangswert von 5 bis 6 Skalenteilen bekundet die bedeutende Gier nach Sauerstoff und das rasche Ansteigen auf 7, 9 und 10 zeugt von einer gewissen Sättigung mit diesem Gase; bei den Edelmetallen dagegen geschah dieses Ansteigen bis 11, nahe 12; s. §§ 7–9 l. c. Durch Ausglühen wird die Potentialdifferenz gegen das *Zn* wieder erniedrigt, wenn auch nicht zu jenem Anfangswerte. Elektrolytische Beladung mit *H* sowie mit *O* zeigt keinen merklichen Einfluss, also ist eine *H*-Katalyse nicht wahrscheinlich; vom *O* war schon vorhin die Rede.

Der Verlauf beim Cadmium ist nahezu derselbe wie beim *Zn*; s. § 6 l. c.

Das Aluminium reiht sich merkwürdiger Weise keiner der beiden obengenannten Klassen von Metallen ein. Die starke Zunahme von 1,2 bis 6 oder 7 im gewöhnlichen Zustande, und diejenige von 1,3 bis 5,8 und — 0,7 bis 5,7 im gekochten Zustande weisen auf eine kräftige *O*-Katalyse hin wie bei den Edelmetallen. Die darauffolgende Abnahme auf 4,5, beziehungsweise 2,6 beweisen die nun eingetretene Oxydation der unedlen Metalle. Mit zunehmender Dicke der Oxydschichte tritt nach mehrwöchentlichen Schwankungen wieder ein bedeutendes Ansteigen der Potentialdifferenzen ein. Die nahe bei 5 liegenden Einzelwerte der letzten Zeilen lassen erkennen, dass bei längerem Verweilen im Wasser jeweils die Oxydschichte durchbrochen wird und abfällt. Was die Stellung des *Al* in der Spannungsreihe betrifft, zu deren Beurteilung sich bloss die, ziemlich verschiedenen, Anfangswerte wie + 1,3 und 0,7 eignen, so zeigt sich dieses

Digitized by Google

Metall dem *Zn* am nächsten. Die Rauhheit der Oberfläche endlich macht dasselbe zur *O*-Aufnahme sehr geeignet, daher das anfänglich raschere Anwachsen bei Al_2 und das nachher stärkere Sinken desselben.

Die bisher besprochenen Metalle vermögen bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser nicht zu zersetzen und haben also ihren *O*-Bedarf aus dem im Wasser absorbierten Vorrate entnommen. Das Magnesium aber zersetzt das Wasser ziemlich energisch und der Draht überzieht sich nach wenigen Minuten dicht mit *H*-Bläschen. Die anfänglich von — 4 auf — 3 steigenden Werte (nochmals am 25. November) deuten auf eine wenn auch schwache *O*-Katalyse hin; das darauffolgende Fallen auf — 6 (im Januar auf — 7) auf eine stärkere Oxydation. Ein Ansteigen, etwa in Folge einer schützenden Oxydschichte, kommt hier nicht vor, wahrscheinlich weil die genannten *H*-Bläschen solche stets durchbrechen. Uebernacht in Luft geblieben zeigt sich (hernach im Wasser) das *Mg* viel stärker negativ als sonst. Es wird nämlich da die Umgebung des Drahtes stark *H*-haltig und deshalb ebenfalls sehr *O*-gierig. Das ist eine *H*-Polarisation des Wassers. —

Die Untersuchungen werden noch fortgesetzt.

Digitized by Google