**X. Ueber die Ausbildungszeit der electromotorischen Kraft Quecksilber|Electrolyt;
von F. Paschen.**

(Hierzu Taf. VI Fig. 3–12.)

Wir wollen annehmen, dass bei dem Zustandekommen der electromotorischen Kraft¹⁾ an der Grenzfläche zwischen einem Metall *M* und einem Electrolyten *E* eine Bewegung irgend welcher Art von Ionen, also von träger Masse, stattfindet. Die electromotorische Kraft und die hypothetische Ionenbewegung seien nach irgend welchen Gesetzen so miteinander verknüpft, dass die eine nicht ohne die andere in Erscheinung treten kann.

Es folgt, dass die electromotorische Kraft Zeit zu ihrer Ausbildung braucht und zwar in folgendem Sinne: Während einer gewissen Zeitdauer nach der Bildung der Grenzfläche *M|E* findet noch keine Ionenbewegung statt, und es tritt noch keine Ladung der Fläche ein. Von einem bestimmten Zeitpunkte an beginnt Beides. Die Ladung schreitet als Function der Zeit voran²⁾ und endigt nach bestimmter Zeit (abgesehen von langsamen Zunahmen, von welchen später die Rede ist). Gleichzeitig sind die Ionen in einen ebenfalls hypothetischen Gleichgewichtszustand zu dem Metalle gelangt. Es findet keine Bewegung mehr statt.

Dass der Zustand der Ladungslosigkeit für die Grenzfläche Quecksilber|Electrolyt herstellbar ist, habe ich früher gezeigt.³⁾ Die folgenden Versuche bezwecken eine genauere Kenntniss der für diesen Zustand nothwendigen Bedingungen und beziehen sich ferner auf die bezeichnete Ladungscurve. Sie lassen gemäss unserer Annahme das Phänomen der Tropfelectrode in einem von früheren Anschauungen etwas abweichenden Lichte erscheinen und sind unabhängig von jeder

1) Soll im Folgenden ohne Sinnesunterschied mit: Spannungsdifferenz, Potentialdifferenz, Potentialsprung, electriche Differenz, Ladung bezeichnet und mit *e. K.* abgekürzt werden.

2) Soll Ladungsfuction oder Ladungscurve heissen.

3) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 42. 1890.

specielleren Annahme über das Wesen des Potentialsprunges. Wir haben bereits früher zu der Erklärung unserer Strahlelectrode das Princip der Doppelschichten nicht benutzt. Es sei auch hier wieder ausser Betracht gelassen. Alle von mir früher und jetzt wieder an der Strahl- oder Tropfelectrode beobachteten Erscheinungen, lassen sich aus unserer allgemeinen Annahme einfach verstehen.

Zur Untersuchung gelangten Lösungen der vier Electrolyte H_2SO_4 , HCl , CuSO_4 , ZnSO_4 , in deren Ladungscurven sich Verschiedenheiten erwarten liessen.¹⁾

Der Beginn der Ladung

findet, wie früher gezeigt¹⁾, für jede Strahlelectrode bei einem bestimmten Drucke statt. Je grösser *cet. par.* die Ausflussöffnung, desto kleiner ist dieser Druck. Er variiert für verschiedene Electrolyten. Es soll die Grösse ermittelt werden, von welcher die Ladung des richtig justirten Strahles (S) und insbesondere seine Ladungslosigkeit abhängt.

Wir messen zu dem Zwecke den Versuchsstrahl aus, indem wir seinen Querschnitt und die durch denselben pro Secunde fliessende Quecksilbermasse ermitteln.

Zwei heberförmig communicirende Näpfe N_1 und N_2 (Fig. 3) enthalten die gleiche Lösung E. N_1 hält vorher eingeschüttetes Quecksilber Hg_1 , welches durch Platin p abgeleitet wird. Ueber N_2 fliessen zwei Strahlelectroden S_1 und S_2 . S_1 ist die Versuchselectrode mit so weitem Rohr, dass sich die Höhe ihrer Quecksilbersäule h durch den Abfluss in 15 Minuten höchstens um 2 mm verringert. S_2 ist eine 200 cm hohe Strahlelectrode. Bezüglich sonstiger Einzelheiten, speciell des benutzten Capillarelectrometers, verweise ich auf meine früheren Angaben.

Wir messen in folgender Reihenfolge:

1. die e. K. $\text{Hg}_1 | \text{E} | \text{S}_2 = \text{Hg} | \text{E}$
2. „ „ $\text{Hg}_1 | \text{E} | \text{S}_1 = \text{Hg} | \text{E} - \text{S}_1 | \text{E}$
3. den Durchmesser des Strahles $= 2r$
4. das Gewicht m_t des in bestimmter Zeit t abfliessenden Quecksilbers m .

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 205. 1890. In der Zeile 1 dieser Seite 205 ist „Ladungsgeschwindigkeit“ statt „Ladungszeit“ zu lesen.

Aus 1. und 2. ergibt sich $S_1|E$, die Ladung des Strahles. Die jedesmalige Wiederholung der Messung 1. war häufig infolge einer Veränderung der $e. K. Hg|E$ nothwendig. Zur Messung 3. diente ein mit Ocularmikrometer versehenes Mikroskop. Ein Scalenintervall erschien ungefähr als $\frac{1}{2}$ mm und bedeckte 0,00641 mm. Eine geeignete Beleuchtung machte die scharfe Einstellung der Ränder des Strahles möglich. Die meisten Strahlen erwiesen sich als Cylinder mit kreisförmigem Querschnitte. Bisweilen zeigte sich der Rand des Strahles etwas gewellt. Bei geringen Abweichungen von der Cylindricität wurden Mittelwerthe des Durchmessers zugelassen, z. B. betrug derselbe ($2r$) bei einem 8 mm langen Strahl nahe der Ausflussöffnung 9,4 Ocularscalentheile, an drei mittleren Stellen 9,2, nahe dem Zerreißpunkte 9,5. Zur Berechnung diente die Zahl 9,3. Der aus derselben Oeffnung fließende Strahl hatte ferner bei verschiedenen Druckhöhen und verschiedener Länge fast immer den gleichen Durchmesser. Der obige 8 mm lange Strahl floss unter dem Drucke $h = 110$ cm Quecksilber. Bei $h = 55$ cm entstand ein 3,5 mm langer Strahl mit $2r = 9,3$. Unter $h = 30$ cm ein 1 mm langer Strahl mit demselben Durchmesser $2r = 9,3$.

Nur sehr ruhige Strahlen wurden benutzt, d. h. solche, deren Zerreißpunkt nicht zuckte, bei denen die Einstellung im Capillarelectrometer sich während der Messung nicht veränderte, und welche im Mikroskope in völliger Ruhe erschienen. Trotzdem veränderten diese Strahlen ihre geometrische Gestalt im Laufe der vier- bis fünfstündigen Versuchsreihen. Aus diesem Grunde und, da der Strahl aus anderen Gründen überhaupt nur 4 bis 16 Ocularstriche dick genommen wurde, ist die Genauigkeit beschränkt, obwohl die electromotorischen Messungen die Genauigkeit derjenigen constanter Ketten besaßen.

Zur Messung 4. wurde ein Auffangelöffel L aus einem gebogenen Stück Glasrohr (Fig. 4) benutzt. Das Auffangen geschah nach einer Uhr, welche 5tel Secunden abzulesen gestattete, 2 oder 3 Minuten (t) lang.¹⁾ Der Fehler im An-

1) Das Auffangen besorgte häufig Hr. cand. math. H. Speitkamp. Ich spreche demselben hierfür meinen Dank aus.

fange und am Ende des Auffangens, betrug weniger als $\frac{1}{5}$ Secunde. Das aufgefangene Quecksilber wurde in kleine Nöpfe entleert, mit Fliesspapier vorsichtig getrocknet und gewogen:

z. B. HCl spec. Gew. 1,095 Temp. = 21,1° C.

Die Lösung ist 12 Stunden vorher bereitet, die Anordnung Fig. 3 der Nöpfe N_1 und N_2 eine Stunde vorher zusammengestellt. Ebenso lange floss die Electrode S_2 (vgl. p. 830) die Hg-Höhe h der Versuchselectrode S_1 im Anfang = 39,3 cm am Ende = 39,1 cm.

$$\begin{array}{l}
 \text{Comp. Druck} \\
 1. \text{Hg}_1 | E | S_1 = 0,5000 \text{ Dan. } + \begin{array}{l} 66,4 \\ + 66,3 \\ + 66,9 \\ + 66,7 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{am Anfange des Versuches} \\ \\ \\ \text{am Ende des Versuches} \end{array} \right\} \\
 \hline
 \text{Mittel } + 66,6 = 0,5504 \text{ Dan.} \\
 2. \text{Hg}_1 | E | S_2 = 0,5000 \text{ Dan. } + \begin{array}{l} 82,1 \\ + 82,3 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} = 0,5632 \text{ Dan.} \\
 \text{folglich } E | S_1 = 0,0128 \text{ Dan.}
 \end{array}$$

3. $2r$ kurz an der Oeffnung = 9,3
 an drei mittleren Stellen = 9,3
 kurz über dem Zerreisepunkt = 9,3 $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{also der Radius } r \\ \text{gleich } 0,0298 \text{ mm.} \end{array}$
4. Das in $t = 2$ Minuten aufgefangene Hg wog $m = 8,508$ g.

Indem die analogen Messungen für verschiedene Höhen h wiederholt wurden, entstand die folgende Reihe:

1 Dan. = 1,0703 Volt.¹⁾

h cm	m_{60° g	$\frac{2r}{\text{Oc. Sc.}}$	$\text{Hg}_1 E S_2$	$\text{Hg}_1 E S_1$	$E S_1$ Dan.	$\nu = \frac{m \cdot 1000}{t \cdot s \cdot r^2 \cdot \pi}$ mm/sec.
28,3	3,294	9,3	0,5641	0,5394	0,0246	1452
39,2	4,254	9,3	0,5632	0,5504	0,0128	1875
52,2	5,232	9,3	0,5633	0,5556	0,0077	2306
68,7	6,336	9,3	0,5585	0,5537	0,0048	2793
80,6	7,023	9,3	0,5568	0,5530	0,0038	3095
92,9	7,672	9,3	0,5571	0,5550	0,0021	3382
119,5	8,923	9,3	0,5574	0,5573	0,0001	3934
160				0,5568		

Die Zahlen ν der letzten Verticalspalte sind die Flussgeschwindigkeiten in mm/sec., s = spec. Gew. des Hg bei der Beobachtungstemperatur (21,1° C.).

Indem ich solche Reihen für den gleichen Electrolyten

1) Es wird angenommen, dass 1 Latimer Clark bei der Temp. t° C. die electromotorische Kraft hat: 1,4350 $[1 - 0,0008 (t - 15)]$.

mit verschiedenen Ausflussöffnungen der Electrode S_1 beobachtete, ergab sich das Resultat:

Die Ladung des richtig justirten Strahles hängt in einem bestimmten Electrolyten von der Strahlgeschwindigkeit ab. Hat der Quotient $\nu = (m \cdot 1000) / (s \cdot r^2 \cdot \pi \cdot t)$ bei verschiedener Dicke (und Länge) der Strahle dieselbe Grösse, so erhalten die Strahle die gleiche Ladung. Mit wachsendem ν nimmt die Ladung ab; von einem bestimmten Werthe ν an ist die letztere Null.

Zur besseren Uebersicht habe ich die gewonnenen Reihen graphisch dargestellt und in jeder Reihe die Ladungen $E | S_1$ für die gleichen Flussgeschwindigkeiten interpolirt. Die so für vier Reihen in Salzsäurelösungen erhaltenen Zahlen in Daniell finden sich in folgender Zusammenstellung:

Mittel: 1 Dan. = 1,070 Volt. Temp. = 20,8.

Nr.	Spec. Gew. Hg E (Mi)	r in mm	$\nu = 1250$	1500	1750	2000 mm/sec.
1	1,040 0,5325	0,0301	0,0315	0,0245	0,0178	0,0114
2	1,028 0,5210	0,0202	—	0,0260	0,0184	0,0115
3	1,095 0,5594	0,0298	0,0303	0,0232	0,0163	0,0113
4	1,094 0,5613	0,0203	—	—	—	0,0132
Mittlere Curve:			0,0309	0,0246	0,0175	0,0119

Nr.	$\nu = 2250$	2500	2750	3000	3500	4000 mm/sec.
1	0,0067	0,0049	0,0049	0,0055	0,0043	—
2	0,0078	0,0059	0,0025	0,0008	0,0002	0
3	0,0084	0,0065	0,0051	0,0041	0,0017 ⁽³⁶⁵⁰⁾	0
4	0,0097	0,0062	0,0021	0,0012 ⁽³³⁵⁰⁾	0	0
Mittel. Curve	0,0082	0,0059	0,0037	0,0029	0,0015	0

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten diejenigen Flussgeschwindigkeiten ν der Electrode S_1 , bei welcher ihre Ladungslosigkeit zuerst beobachtet ist. Von dieser Geschwindigkeit an hörte der Unterschied zwischen den Electroden S_1 und

S₂ auf. Ein Einfluss der geringen Concentrationsverschiedenheit ist auf die (absoluten) Ladungen des Strahles hier nicht bemerkbar. Es ergibt sich eine mittlere Curve.

In der angegebenen Weise sind analoge mittlere Reihen für andere Lösungen gewonnen, welche sich in folgender Tabelle finden. Die eingeklammerten Ziffern der ersten Verticalspalte geben die Anzahl Beobachtungsreihen, aus denen das Mittel genommen ist. Für die Grössen: Spec. Gew., Hg|E, r finden sich die Grenzwerte, innerhalb deren sie bei den Messungsreihen variirten. Die Temperatur schwankte zwischen 20 und 22° C.

Die Ladung des richtig justirten Strahles in Daniell
bei verschiedener Flussgeschwindigkeit.

(Anz. Reihen) Nr.	Electrolyt Spec. Gew.	Hg E Dan. ← 1 Dan. = n Volt	r in mm	$v=1250$	1500	1750 mm/sec.
(7) 1	H ₂ SO ₄ 1,007 bis 1,121	0,735 bis 0,818 $n = 1,072$	0,0228 bis 0,0385	0,0248	0,0145	0,0087
(7) 2	H ₂ SO ₄ 1,156 bis 1,315	0,827 bis 0,968 $n = 1,073$	0,0199 bis 0,0385	0,0161	0,0097	0,0052
(4) 3	HCl 1,028 bis 1,095	0,521 bis 0,561 $n = 1,070$	0,0202 bis 0,0301	0,0309	0,0246	0,0175
(3) 4	CuSO ₄ 1,180 bis 1,207	0,260 bis 0,243 $n = 1,069$	0,0192 bis 0,0362	0,0432	0,0381	0,0320
(2) 5	ZnSO ₄ 1,450	0,6406 $n = 1,068$	0,0192 bis 0,0263	—	—	—

(Anz. Reihen) Nr.	$v=2000$	2250	2500	2750	3000	3500	4000	4500 mm/sec.
(7) 1	0,0052	0,0019	0,0009	0,0009	0,0004	0	—	—
(7) 2	0,0031	0,0015	0,0010	0,0009	0,0006	0	—	—
(4) 3	0,0119	0,0082	0,0059	0,0037	0,0029	0,0015	0	—
(3) 4	0,0268	0,0200	0,0179	0,0159	0,0147	0,0123	0,0101	0,0061
(2) 5	0,0049	0,0033	0,0018	0,0013	0,0008	0	—	—

Die entsprechenden Curven finden sich auf Fig. 5.

Aus diesen Messungen können wir nicht viel über den Beginn der Ladungsfunktion schliessen, weil die geometrischen Verhältnisse der die Leitung vermittelnden Theile des Strahles unbekannt sind. Mit dem Mikroskope erhielt ich immer das Bild (Fig. 6) des Zerreisspunktes, wenn der Strahl mit Hülfe des Electrometers justirt war. Die Grenze zwischen dem dunkleren zusammenhängenden Theile S_1 des Strahles und dem helleren, im Electrolyten E befindlichen Theile S_2 wird durch einen halbkugelförmigen dunkleren Theil a gebildet; dieser scheint nur mit einer kleinen unteren Fläche s den Electrolyten zu berühren, welcher unter ihm eine Vertiefung bildet. Justirte man umgekehrt den Strahl mit Hülfe des Mikroskopes zu der beschriebenen Einstellung, so war an derselben nach den Angaben des Capillarelectrometers nichts mehr zu corrigiren.

Nehmen wir zu einer Schätzung an, dass der Strahl sich in Kugeln von seinem Durchmesser auflöst, so ergibt sich die Anzahl der pro Secunde durch die Oberfläche tretenden Kugeln bei einem Radius gleich 0,025 mm und einer Geschwindigkeit von 2700 mm/sec. zu 81000. Tauchte dann jede Kugel bei ihrem Abfalle gerade ganz ein, so wäre sie 0,0123 Secunden mit dem Electrolyten in Berührung und zugleich mit der Electrode in Verbindung. Ist die Electrode aber so justirt, dass jede Kugel bei ihrem Abfall nur eben die Leitung herstellt, so ist diese Zeit eine weit kleinere; eine untere Grenze entzieht sich der Schätzung. Gerade diese letztere Art des Eintauchens ist die wahrscheinliche, 1) aus den Bildern im Mikroskope, 2) wegen des grossen Leitungswiderstandes im Zerreisspunkte, der sich mit dem Galvanometer nachweisen lässt, und auch aus dem Verhalten des zur Messung dienenden Capillarelectrometers zu schliessen ist.

Nur die Verschiedenheit der Ladungen für die verschiedenen Electrolyte im Beginne der Ladungscurve tritt hervor. Diejenigen Strahlgeschwindigkeiten, bei welchen der Strahl aufhört, eine Ladung zu zeigen, sind wegen des asymptotischen Baues der Curve schwer zu ermitteln. Nehmen wir 0,0020 Dan. als möglichen Fehler an, so sind diese Geschwindigkeiten:

für	H_2SO_4		$ZnSO_4$	HCl	$CuSO_4$
	conc.	verd.			
in m/sec.	2,16	2,24	2,45	3,45	>4,5

Bei gleicher Geschwindigkeit unterhalb der bezeichneten erhalten die Strahlen Ladungen, welche für die verschiedenen Electrolyte verschieden sind und zwar in der angegebenen Reihenfolge von links nach rechts grösser werden. Drückt man die Ladung der Strahlen in Bruchtheilen der Endladung, also durch $S_1 | E / Hg | E$ aus, so tritt die angegebene Verschiedenheit noch deutlicher hervor, und würde sogar bei verschieden concentrirten Lösungen desselben Electrolyten die gesonderte Anführung jeder einzelnen Messungsreihe verlangen. Der Kürze wegen seien einige Werthe aus den oben angegebenen mittleren Reihen angeführt und dabei für $Hg | E$ der Mittelwerth gewählt; dieser ist besonders aufgeführt (in Volt).

Die Ladungen des richtig justirten Strahles in Bruchtheilen der Gesamtladung.

	H_2SO_4		$ZnSO_4$	HCl	$CuSO_4$
	conc.	verd.			
$Hg E$ Volt	0,977	0,835	0,685	0,582	0,269
$\nu = 2000$	0,0034	0,0067	0,0076	0,0219	0,1065
$\nu = 1250$	0,0176	0,0318	—	0,0569	0,1718

Das mittlere Gebiet der Ladungscurve.

Sei $f(t)$ die Form der Ladungscurve, d. h. derjenigen Function, welche die Grösse des Potentialsprunges angibt, welcher zur Zeit t nach der Bildung der Grenzfläche Metall | Electrolyt ($M | E$) dort existirt. Das Metall soll dabei von $t = 0$ an stets die gleichen und keine neuen Theile dem Electrolyten exponiren. Man denke sich etwa einen Condensator bestehend aus einer unteren horizontalen Flüssigkeitsoberfläche und einer darüber hängenden parallelen Metallfläche. Letztere wird so auf die untere Flüssigkeitsfläche gesenkt, dass alle Metallflächentheile zu gleicher Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Im Beginne dieser Berührung höre die Senkung auf, sodass keine neuen Theile

mehr mit dem Electrolyten in Berührung gelangen. Wird das Metall und der Electrolyt beide ohne neue Potential-sprünge zu einem jeder Ladung sofort folgenden Electrometer geleitet, so würde letzteres die Ladung $f_{(t)}$ von $t = 0$ an anzeigen. Eine derartige Anordnung ist bis jetzt noch als unausführbar anzusehen, da wir kein Electrometer haben, welches sofort jeder Ladung folgt. Selbst das hier allein in Betracht kommende Lippmann'sche Capillarelektrometer lässt sich höchstens so einrichten, dass es etwa 10^{-3} Sekunden zur Einstellung braucht. Das genügt indessen nicht für den vorliegenden Versuch.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf einige Fälle, welche es ermöglichen, unter gewissen nach unseren Auseinandersetzungen an und für sich plausibelen, übrigens auch experimentell zu prüfenden Voraussetzungen Werthe der Function $f_{(t)}$ selber zu bestimmen.

Wir behandeln zunächst den Fall, dass die Electrode dem Electrolyten eine Metalloberfläche exponirt, welche sich nach bestimmten Gesetzen eine gewisse Zeit T lang vergrössert und dann von der Electrode getrennt wird, um einer neuen sich ebenso ausbildenden Fläche Platz zu machen. Es kann die Potentialdifferenz der Grenzfläche in dem Momente gemessen werden, wenn die Oberfläche von der Electrode getrennt wird.

Sei $S_{(t)}$ die Grösse der Berührungsfläche zur Zeit t ; $t = 0$ entspreche $S_{(0)} = 0$, also dem Zeitpunkte, in welchem die vorher bestehende Fläche von der Electrode gerade getrennt ist. Zur Zeit $t = T$ werde ferner die zu betrachtende Fläche $S_{(T)}$ fortgenommen. In einer mittleren Zeit t kommt das neu entstehende Flächenelement $dS = S'_{(t)} dt$ mit dem Electrolyten in Berührung und bleibt in dieser Berührung und zugleich mit der Electrode in Verbindung während der Zeit $T - t$. Es trägt zur Ladung bei die Grösse $f_{(T-t)}$. Die mittlere Potentialdifferenz an der Fläche sei¹⁾ immer das arithmetische Mittel aus den von jedem Flächenelement gelieferten Ladungsbeiträgen. Die mittlere Ladung e zur Zeit T wird mit dem Electrometer gemessen. Sie berechnet sich als:

1) Vgl. den Nachtrag p. 899.

$$(1) \quad e = \frac{1}{S_{(T)}} \int_0^T f_{(T-t)} S'_{(t)} dt.$$

Wir wenden diesen Ausdruck später auf eine Kugel-
fläche an.

Den Zustand der Fläche S , welcher zur Zeit T besteht und auf den sich Fl. (1) bezieht, denken wir uns dadurch fixirt, dass bei geeignetem Nachwuchs an frischen Flächen-
theilen nur diejenigen Theile von der Fläche genommen werden, welche während der Zeit T bestanden und also den grössten Ladungsbeitrag geliefert haben. Die Grösse der Fläche bleibt dann constant, nur ihre Theile wechseln. Die mittlere Potentialdifferenz an ihr behält stets die durch Fl. (1) gegebene Grösse. Die electriche Differenz, welche an den sich ablösenden Theilen bei ihrem Abfall besteht, sowie die Vergrösserung, welche dieselbe nachher etwa noch erfährt, wird an der Electrode nicht mehr wahrgenommen. Wir denken die electriche Differenz so fest an den Flächen haftend, dass sie vollständig mit entfernt wird. (S. p. 817 Anm.)

Dieser Fall hat vor dem oben behandelten den Vorzug, dass zu seiner Untersuchung ein jedes Electrometer brauchbar ist, wie klein auch T gewählt wird. Ihm entspricht der Quecksilberstrahl. Er sei cylindrisch und fiesse mit der Geschwindigkeit v . Die Länge l tauche in den Electrolyten. Jedes Flächentheilchen ist während der Zeit $\tau = l/v$ mit dem Electrolyten in Berührung und zugleich mit der Electrode in Verbindung. Dann fällt es ab. Lassen wir den Quecksilberstrahl erst entstehen, d. h. bei gleicher Geschwindigkeit v aller Randtheilchen von der Länge 0 bis l wachsen, so ergibt Fl. (1) die Ladung des ausgebildeten Strahles.

Wir setzen $S_{(t)} = v \cdot q \cdot t$.

$S'_{(t)} = v \cdot q$. q bedeutet die Begrenzungslinie eines senkrecht zur Flussrichtung geschnittenen Querschnitts. Die am Electrometer gemessene Ladung des Strahles ist:

$$(2) \quad e = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} f_{(\tau-t)} dt = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} f_{(t)} dt.$$

$$(3) \quad \text{Es folgt:} \quad f_{(\tau)} = \frac{d(e \cdot \tau)}{d\tau}.$$

Wir tauchen den Strahl der Electrode S_1 (Figur 3) nach und nach tiefer und schliesslich ganz ein. Der benutzte Strahl war gut cylindrisch mit kreisförmigem Querschnitt und hatte während der Messung folgende Dimensionen: $r = 0,0192$ mm, $l = 1,62$ mm (von der Electrodenöffnung bis zum Zerreisppunkt, mikroskopisch gemessen); $v = 3013$ mm/sec. Es ergaben sich die Ladungen in Dan.

1 Dan. = 1,0762 Volt. Temp. = 20,6° C.

Der Strahl taucht ein mit	HCl spec. Gew. 1,046 Hg E = 0,5337		H ₂ SO ₄ spec. Gew. 1,229 Hg E = 0,9102		r
	Hg E S ₁	E S ₁	Hg E S ₁	E S ₁	
Zerreisspunkt	0,5302	0,0035	0,9102	0	
$\frac{1}{4}$ l	0,4145	0,1192	0,8490	0,0612	0,0,134
$\frac{1}{2}$ l	0,3568	0,1769	0,8189	0,0913	0,0,268
ganz	0,3310	0,2027	0,8071	0,1031	0,0,536

Zur Erläuterung unseres Gedankenganges an diesem Beobachtungssatze betrachten wir die Figur 7, welche den in vier gleich lange Theile 1, 2, 3, 4 getheilten Strahl darstellt. Sei ϵ die Ladung der Electrode, wenn 1 eintaucht ($\frac{1}{4}$ l, also bis a). Für den Fall, dass $\frac{1}{2}$ l eintaucht, also 1 + 2, bis b, ergeben sich die Ladungen: $\frac{\text{von 2} \dots \epsilon}{\text{von 1} \dots 2\epsilon}$, vorausgesetzt, dass sich Theil 1 in der doppelt so grossen Zeit seiner Berührung mit dem Electrolyten mit der doppelten Ladung versieht¹⁾; dies wird lediglich von der Form der Ladungscurve für das in Betracht gezogene Zeitintervall abhängen. Die am Electrometer gemessene Ladung e des Strahles $\frac{1}{2}$ l ist das arithmetische Mittel, also $\frac{3}{2}\epsilon$.

Ladung von	$\frac{1}{2}$ l		l	
	ber. $\frac{3}{2}\epsilon$	beob.	ber. $\frac{10}{4}\epsilon$	beob.
HCl	0,1788	0,1769	0,2980	0,2027
H ₂ SO ₄	0,0918	0,0913	0,1530	0,1031

Taucht der Strahl ganz (l, bis c) ein, so erhält:

Theil 1 die Ladung	4 ϵ	Die am Electrometer abzulesende mittlere Ladung wäre $\frac{10}{4}\epsilon$.
" 2 " "	3 ϵ	
" 3 " "	2 ϵ	
" 4 " "	ϵ	

Wie man sieht, ergibt die Beobachtung hier bereits einen weit kleineren Werth, und wir schliessen, dass der

1) In Wirklichkeit ladet sich bei dieser Annahme jedes Flächenelement durchschnittlich in der ersten Hälfte seiner Berührungszeit doppelt so stark, als in der zweiten Hälfte.

Theil 1 in diesem Falle jedenfalls in der letzten Hälfte der Zeit seiner Berührung mit dem Electrolyten eine geringere Ladung erhalten hat, als in der ersten Hälfte.

Das im Vorhergehenden behandelte Beispiel bildet den Uebergang zu den folgenden Versuchen. Beim theilweisen Eintauchen der Strahlen entstehen dadurch Schwierigkeiten, dass der Strahl sich beim Eintauchen verlängert (infolge kleinerer Oberflächenspannung).¹⁾ Auch schien es schwieriger, diese Justirung des Strahles während einer Messung constant zu halten. Feine und kurze Strahlen erwiesen sich hierbei weniger empfindlich, als dickere und längere. Dagegen bleiben die ganz eingetauchten Strahlen besonders in Säurelösungen lange constant.²⁾ Im Folgenden werden nur solche Strahlen benutzt.

Die Anordnung ist genau diejenige der Figur 3, nur dass S_1 jetzt immer ganz eintaucht. Zur Messung der Strahlänge l erwies sich die folgende Methode als die sicherste: Man hebt den Napf N_2 ohne Erschütterung langsam (mit den Schrauben des Horizontes), bis der Zerreißpunkt des Strahles eben in die Oberfläche des unteren Quecksilbers Hg_2 fällt, und misst die Niveaudifferenz zwischen der Electrodenöffnung und der Oberfläche des unteren Quecksilbers mit dem Kathetometer (die benutzten Strahle flossen alle vertical). Die richtige Justirung des Zerreißpunktes markirt sich scharf dadurch, dass die zahlreichen um den Strahl perlenden Quecksilbertröpfchen aufhören; oder mit Hülfe des Capillarelectrometers in der folgenden Weise: Solange der Zerreißpunkt des ganz eingetauchten Strahles in den Electrolyten fällt, besteht im Capillarelectrometer ein der e. K. $Hg_1 | E | S_1$ entsprechender Ausschlag. Im Momente, wo der Zerreißpunkt die Quecksilberfläche Hg_2 berührt, zuckt der Meniscus des Electrometers in die Nähe des Nullpunktes entsprechend der e. K. $Hg_1 | E | Hg_2$.³⁾

1) Vgl. den Nachtrag p. 899.

2) In den Lösungen von $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ verkürzen sie sich schneller; taucht man die Capillare dann in irgend eine verdünnte Säurelösung, so nimmt der Strahl augenblicklich seine ursprüngliche Länge wieder an und behält dieselbe zunächst in den Salzlösungen. Man kann dies beliebig oft wiederholen.

3) $E | Hg_2$ ist dabei modificirt durch die Ladung von S_1 : s. Nachtrag p. 899.

Ist die Vereinigung von S_1 mit Hg_2 so einmal hergestellt, so kann man N_2 jetzt beträchtlich senken, ohne dass S_1 dabei von Hg_2 abreisst (der grösseren Kraft $Hg_2|E$ entspricht eine kleinere Oberflächenspannung der Fläche, als der Kraft $S_1|E$ vgl. Nachtrag p. 899). Die gesuchte Länge des Strahles erhält man daher nur, wenn man Hg_2 bis zur Vereinigung mit S_1 hebt.

In den folgenden Tabellen sind die Bezeichnungen wie bisher zu verstehen. S_1 bedeutet hier den ganz eingetauchten Strahl.¹⁾ $\tau = l/\nu$ ist die Zeit, welche jedes Theilchen gleichzeitig mit dem Electrolyten in Berührung und mit der Electrode in Verbindung ist. In derselben Zeit gelangt es von der Electrodenöffnung bis zum Zerreisspunkt. Die e. K. sind in Dan. angegeben.

Zunächst eine Messungsreihe als Beispiel:

H_2SO_4 , spec. Gew. 1,315, Temp. = 21,6° C., 1 Dan. = 1,0708 Volt. Der Radius des Strahles vor und nach der Messung bei jeder Höhe = 0,0337 mm.

h cm	m_{60} g	$Hg E S_2$	$Hg E S_1$	$E S_1$	l mm	τ''
24,1	3,526	0,9645	0,8330	0,1315	0,84	0,03689
29,3	4,121	0,9644	0,8076	0,1568	1,55	0,00109
36,9	4,835	0,9651	0,7692	0,1959	3,42	0,00205
40,0	5,308	0,9665	0,7631	0,2034	4,18	0,00228
44,4	5,712	0,9657	0,7581	0,2076	4,48	0,00227
46,2	5,864	0,9694	0,7544	0,2150	4,89	0,00241
50,3	6,191	0,9721	0,7442	0,2279	5,46	0,00255
56,6	6,752	0,9712	0,7369	0,2343	6,37	0,00273
88,3	8,938	0,9696	0,6921	0,2775	11,48	0,00371

Indem analoge Messungsreihen mit Strahlen S_1 von verschiedenem Radius beobachtet wurden, ergab sich das Resultat, dass bei verschieden langen und dicken Strahlen und bei verschiedenen Geschwindigkeiten des Fliessens die Werthe von $E|S_1$ dann übereinstimmten, wenn τ den gleichen Werth hatte.

Alle Messungsreihen wurden graphisch aufgetragen: τ als Abscissen, $E|S_1$ als Ordinaten. In jeder Reihe wurden dann für gleiche Werthe von τ die Werthe von $E|S_1$ graphisch

1) S_2 dagegen wie früher den richtig justirten Strahl der Electrode S_2 .

interpolirt. Ihre Uebereinstimmung ist aus den folgenden eingehenden Daten zu ersehen. Es sind auch die zu den betreffenden τ gehörigen Werthe von l angegeben (durch analoge graphische Interpolation angenommen). Die Strahlggeschwindigkeit berechnet sich dann als l/τ . Man kann leicht überschlagen, dass diese Geschwindigkeiten bei gleichen Ladungen $E|S_1$ in weiten Grenzen variiren.

Ganz eintauchende Strahle. Lösungen von H_2SO_4 .
Temp. = $21^\circ C$.

Spec. Gew. Hg E ←	Voltw. d. Dan.	r	$\tau = 0,0,25$	$0,0,50$	$0,0,75$	$0,0010$	$0,00125$	$0,00150$
1,315 0,9657 bis 0,9721	1,071	0,0337	— $l =$	0,1223 0,45	0,1352 0,94	0,1511 1,35	0,1632 1,88	0,1735 2,40
1,186 0,8774	1,068	0,0234	0,0890 $l = 0,25$	0,1014 0,80	0,1214 1,48	0,1530 2,44	0,1651 3,75	0,1798 5,30
Concentrirte Lösungen } Mittlere Curve			0,0890	0,1119	0,1283	0,1521	0,1642	0,1767
1,032 0,7466 bis 0,7606	1,070	0,0228	0,1140 $l = 0,30$	0,1325 0,78	0,1558 1,72	0,1695 3,02	0,1880 4,30	— —
1,027 0,7342 bis 0,7568	1,071	0,0295	0,1150 $l = 0,25$	0,1364 0,80	0,1610 1,51	0,1743 2,20	0,1872 3,45	0,1984 5,50
1,007 0,7167 bis 0,7466	1,069	0,0231	0,1120 $l = 0,33$	0,1300 1,00	0,1677 1,82	0,1774 2,62	— —	— —
Verdünnte Lösungen } Mittlere Curve			0,1137	0,1330	0,1615	0,1737	0,1876	0,1984

In $CuSO_4$ wurden sehr verschiedene Strahlen benutzt. Ich interpolire für zwei Werthe von τ alle Daten: 1 Dan. = 1,069 Volt. Temp. = $21^\circ C$.

1) $\tau = 0,0,573$.

Spec. Gew.	r mm	l mm	ν mm/sec.	$E S_1$ →	Hg E ←
1,180	0,0160	2,02	3524	0,0537	0,2631
1,180	0,0362	0,72	1256	0,0542	0,2600
1,207	0,0192	1,69	2950	0,0493	0,2446

2) $\tau = 0,001735$.

1,180	0,0237	6,92	3989	0,0601	0,2634
1,180	0,0362	3,58	2063	0,0589	0,2606

Die gefundene Beziehung steht im Einklang mit der Formel (2), in welcher e und τ als einzige Variablen auftreten.

Wir vereinigen die vergleichbaren Beobachtungsreihen zu mittleren und führen diese an. Die Schwefelsäurelösungen sind die oben angegebenen. Bezüglich der anderen Lösungen verweise ich auf die Tabelle p. 806. Jene Messungen sind zugleich mit diesen gemacht, sodass sich dort in den drei ersten Verticalspalten alles Wissenswerthe findet. Die eingeklammerten Ziffern der ersten Spalte bedeuten in der folgenden Tabelle die Anzahl Messungsreihen, deren Mittel angegeben ist.

Die Ladung ganz eintauchender Strahle abhängig von τ .

(Anz. Reihen) Nr.	Electrolyt	$\tau = 0,0,25$	0,0,50	0,0,75	0,00100	0,00125	0,00150
(3) 1	H ₂ SO ₄ verd.	0,1137	0,1330	0,1615	0,1737	0,1876	0,1984
(2) 2	H ₂ SO ₄ conc.	0,0890	0,1119	0,1283	0,1521	0,1642	0,1767
(4) 3	HCl	0,1361	0,1755	0,2076	0,2361	0,2559	0,2750
(3) 4	CuSO ₄	0,0493	0,0507	0,0526	0,0542	0,0572	0,0584
(2) 5	ZnSO ₄	—	0,0300	0,0382	0,0429	0,0508	0,0523

(Anz. Reihen) Nr.	Electrolyt	$\tau = 0,00175$	0,00200	0,00225	0,00250	0,003	0,004	0,005
(3) 1	H ₂ SO ₄ verd.	—	—	—	—	—	—	—
(2) 2	H ₂ SO ₄ conc.	0,1838	0,1939	0,2062	0,2230	0,2463	0,2900	—
(4) 3	HCl	0,3048	0,3455	—	—	—	—	—
(3) 4	CuSO ₄	0,0585	0,0588	0,0592	0,0596	0,0608	0,0625	0,0645
(2) 5	ZnSO ₄	0,0523	0,0523	0,0528	—	0,0606	—	—

Die entsprechenden Curven finden sich auf Fig. 8. Dieselben steigen bis etwa $\tau = 0,001$ etwas schneller an. Von diesem Werthe an sind sie gerade Linien, deren Ausdruck

ist: $e = a + b\tau$. Nach Formel (3) berechnet sich dann $f_{(\tau)} = a + 2b\tau$. Es finden sich in der folgenden Zusammenstellung die Constanten a und b dieser Formeln entsprechend den absoluten Ladungen in Volt. Setzt man statt a und b diejenigen α und β in die Formeln ein, so erhält man die Ladungen als Bruchtheile der Endladung $\text{Hg}|\text{E}$. Die letztere ist ebenfalls in Volt angegeben (als Mittelwerth vgl. Tab. p. 808).

Electrolyt	Hg E Volt	Ladung in Volt		Lad. in Bruchth. von Hg E		Gültig von $\tau =$ bis $\tau =$	
		a	b	α	β		
H ₂ SO ₄ verd. .	0,796	0,134	52,8	0,168	66,3	0,0,75	0,0015
H ₂ SO ₄ conc. .	0,988	0,115	48,8	0,116	49,4	0,001	0,004
HCl	0,582	0,1373	106,3	0,2358	182,7	0,0,25	0,002
CuSO ₄	0,269	0,0576	2,3	0,2143	8,4	0,001	0,005
ZnSO ₄	0,685	0,0442	6,3	0,0646	9,2	0,0011	0,0030

Die Reihenfolge der Electrolyte hat sich insofern etwas geändert, als CuSO₄, welches im Anfange der Ladungcurve die bei weitem grössten Ladungen aufwies, zurückgeblieben ist. Auch die Werthe in ZnSO₄ stehen jetzt bedeutend hinter denjenigen in H₂SO₄ zurück.

Die Erreichung des Endwerthes der Ladung.

Zieht man die für die Strahlelectrode verwendete Röhre S₁ in eine lange Capillare a aus Fig. 9, deren Ende in den Electrolyten taucht, so kann man erreichen, dass das Quecksilber in einzelnen Tropfen b heraustritt. Durch Variiren der inneren Capillarenweite lässt sich die Grösse der Tropfen variiren, Durch Variiren der Druckhöhe h die Schnelligkeit des Tropfenfalles. Die Gestalt der einzeln hervorquellenden Tropfen kommt der Kugel um so näher, je kleiner sie sind. Nur mit solchen beschäftigen sich die folgenden Versuche. Die beschriebene Electrode sei jetzt als S₁ in der Anordnung Fig. 3 verwendet und heisse hier T₁. Bei geeignet langsamem Tropfenfall zuckt der Meniscus des Capillarelektrometers im Tempo mit den fallenden Tropfen auf und ab. Seine Stellung entspricht in jedem Augenblicke der Differenz $\text{Hg}_1|\text{E}|T_1$. Ist ein Tropfen abgefallen, so befindet sich der Meniscus (mit T₁ verbunden) am weitesten zurück. Er

bewegt sich beim Wachsen des Tropfens erst schnell, dann langsamer vorwärts, um plötzlich wieder zum weitesten Aus-
schlag zurückzuzucken. In diesem Augenblicke ist der be-
trachtete Tropfen abgefallen. Man erhält leicht Capillaren,
aus welchen der Tropfenfall so regelmässig ist, dass die
beiden Endstellungen des Meniscus, nämlich 1) diejenige,
von welcher an er zurückzuckt, 2) diejenige, bis zu welcher
er zurückzuckt, wohl $\frac{1}{2}$ Stunde lang¹⁾ dieselben bleiben,
vorausgesetzt, dass die Weite der oberen Röhre zum Con-
stanthalten der Quecksilberhöhe h genügt. Die erste Ein-
stellung des Meniscus entspricht der Ladung des Tropfens
bei seinem Abfalle, die zweite Einstellung der Ladung des
neu entstehenden Tropfens nach einer gewissen Zeit, nämlich
nach derjenigen, welche das benutzte Electrometer zur Ein-
stellung des Meniscus braucht. Diese Zeit bleibt also für
ein und dasselbe Electrometer dieselbe, wenn dafür gesorgt
wird, dass der Einstellungsplatz des Meniscus in der Capil-
laren der gleiche bleibt; sie wird natürlich von dem Wider-
stande der Flüssigkeit in der Capillaren bis zu diesem Ein-
stellungsplatze abhängen.

Zählen und wägen wir die in einer bestimmten Zeit ab-
fallenden Tropfen, so erhalten wir alle zur Untersuchung des
betrachteten Falles nöthigen Daten.

Der Fall ist genau der oben p. 810 behandelte. Die
Fl. (1) ist anwendbar. Wir setzen die ausfliessende Queck-
silbermasse proportional der Zeit und vernachlässigen die
Änderungen des auf die Tropfenoberfläche wirkenden Druckes,
welche der Änderung der Oberflächenspannung entsprechen
(infolge der Änderung der Potentialdifferenz an der Tropfen-
oberfläche nach Lippmann). Diese Änderungen kommen
bei geeigneter Druckhöhe h nicht in Betracht.

Seien V , S , r Volumen, Oberfläche und Radius des
Kugeltropfens zur Zeit t und bestehe jeder Tropfen die
Zeit τ (Tropfendauer), so setzen wir:

$$V_{(t)} = at = \frac{4}{3} r^3 \pi, \text{ also } S_{(t)} = \gamma t^2 / \gamma = \sqrt[3]{36\pi a^2}$$

1) Hieraus folgt z. B. die von uns gemachte Annahme, dass von den
abfallenden Theilen keine Ladung an der Electrode zurückbleibt.

und $S_{(t)} = \frac{2}{3} \gamma t^{-1/2}$. Aus Fl. (1) ergibt sich als Ladung e des abfallenden Tropfens:

$$(4) \quad e^1) = \frac{2}{3} \tau^{-2/3} \int_0^{\tau} f(\tau - t) t^{-1/2} dt.$$

Denken wir beispielsweise $f(\tau - t)$ in einen Ausdruck entwickelt, welcher nach ganzen bis zur n ten Ordnung steigenden Potenzen von $(\tau - t)$ geordnet ist:

$$(5) \quad f(\tau - t) = \sum_{V=0}^{V=n} A_V (\tau - t)^V,$$

so ergibt sich für e ein analog gebauter Ausdruck in Potenzen von τ von der gleichen Ordnung:

$$(6) \quad e = \sum_{V=0}^{V=n} B_V \tau^V.$$

Die Beziehung zwischen den Coëfficienten beider Ausdrücke ist:

$$(7) \quad B_V^2) = A_V \sum_{\mu=0}^{\mu=V} \frac{2}{3\mu + 2} (-1)^\mu \frac{\pi(V)}{\pi(\mu) \cdot \pi(V - \mu)}.$$

Die Function e ergibt der Versuch; wir können also rückwärts f berechnen.

Es möge zunächst als Beispiel eine Messung folgen, welche bei so schnellem Tropfenfall vorgenommen wurde, dass man noch gut den Bewegungen des Electrometermeniskus folgen und die Tropfen zählen konnte. Dieser Versuch bildet den Uebergang von den zuletzt behandelten. Die Tropfen fielen aus derselben Capillaren erst bei einem und demselben niederen (a in der folgenden Tabelle) und dann bei demselben höheren Drucke (b) in den vier Electrolyten.³⁾ Die Bestimmung der e. K. $\text{Hg}_1 | \text{E} | \text{T}$, (T, ist der mit seiner End-
←
ladung e , abfallende Tropfen) geschah durch geeignete Druckzugabe, bis der Electrometermeniskus vom Nullpunkte der

1) Die kleine Fläche, durch welche der Tropfen mit der Electrode in Verbindung steht, ist vernachlässigt.

2) Durch Entwicklung von $(\tau - t)^V$ in die Binomialreihe gefunden.

3) Der Druck c in ZnSO_4 kommt in den übrigen Electrolyten nicht vor.

Scala aus zurückzuckte; diejenige $Hg_1|E|T_A$ (T_A ist der neu hervorquellende Tropfen; $e_A = E|T_A$ ist seine Anfangsladung) wurde theilweise durch entgegengerichtete äussere Kräfte compensirt, den Restbetrag las man an der Mikrometerscale des Mikrosopes ab. Die Messung durch Druckzugabe war hier misslich, da dann das Quecksilber des Electrometers während der Ausbildung des Tropfens zum Ausfliessen gelangte (der Meniskus befand sich zwecks schnellerer Einstellung kurz am Ende der sehr kurzen (1 mm) Capillaren). Bei den mit * bezeichneten Messungen in $ZnSO_4$ war die Compensation nicht so getroffen, dass der Meniskus genau auf den gleichen Platz in der Capillaren zurückzuckte (vgl. p. 817). Für die zwei Messungen in jedem der übrigen Electrolyte war der Einstellungspunkt der gleiche, in den verschiedenen Electrolyten war er dagegen ein verschiedener. Bei der Geschwindigkeit, mit welcher der Meniskus sich an dieser Stelle der Capillaren bewegt, sind die Ablesungen überhaupt unsicher und werden deshalb später unterbleiben. Noch nicht erwähnte Bezeichnungen sind: n Tropfen fallen in t'' und wiegen m g. Ein Tropfen besteht τ Secunden und wiegt P g. Alle e. K. sind in Volt angegeben. Die Temp. = 17.7° C.

Schnellerer Tropfenfall. Anfangs- und Endladung des Tropfens.

Beobachtungen.

Nr.	Electrolyt Spec. Gew.	$Hg E$ ←	n	t	m	$Hg_1 E T_1$ ←	$Hg_1 E T_A$ ←
1	a HCl	0,5668	100	81,7	0,0861	0,0268	0,108
	b 1,039		200	81,1	0,1325	0,0363	0,123
2	a $CuSO_4$	0,2830	100	63,4	0,0663	0,1686	0,202
	b 1,177		200	70,0	0,1151	0,1765	0,200
3	a H_2SO_4	0,3897	100	93,7	0,0994	0,2703	0,416
	b 1,139		200	106,2	0,1736	0,2942	0,421
4	c $ZnSO_4$	0,6885	200	254,1	0,1277	0,3414	0,503*
	a 1,435		100	59,0	0,0609	0,4570	0,549*
	b		200	67,3	0,1079	0,5323	0,583*

Berechnungen.

Nr.	Electrolyt Spec. Gew.	Hg E ←	$e_t = E T_t$ →	$e_A = E T_A$	Δe	τ	P
1	<i>a</i> HCl	0,5668	0,5400	0,459	0,081	0,817	0,0,861
	<i>b</i> 1,039		0,5303	0,443	0,087	0,406	0,0,663
2	<i>a</i> CuSO ₄	0,2830	0,1144	0,081	0,033	0,634	0,0,663
	<i>b</i> 1,177		0,1065	0,083	0,023	0,350	0,0,576
3	<i>a</i> H ₂ SO ₄	0,8897	0,6194	0,473	0,146	0,937	0,0,994
	<i>b</i> 1,139		0,5955	0,469	0,127	0,531	0,0,868
4	<i>c</i> ZnSO ₄	0,6885	0,3471	0,186*	0,161	1,271	0,0,639
	<i>a</i> 1,435		0,2315	0,140*	0,092	0,590	0,0,609
	<i>b</i>		0,1562	0,106*	0,050	0,337	0,0,540

Zunächst kann man sehen, dass eine und dieselbe Capillare in den vier Electrolyten in sehr verschiedener Weise tropft. Die Reihen *a* und *b* beziehen sich je auf gleiche Höhen. Die in den vier Electrolyten gefundenen Werthe für τ und P stimmen weder für *a* noch für *b*. Diese Werthe sind (beide) für H₂SO₄ am grössten, und nehmen in der Reihenfolge HCl, CuSO₄, ZnSO₄ ab. In ZnSO₄ fallen also die kleinsten und schnellsten Tropfen.

Die Ladungen e_A sind als diejenigen anzusehen, welche ungefähr eine und dieselbe Zeit nach dem Abfall eines Tropfens an dem Nächstfolgenden bestehen. Sie werden sich demgemäss im gleichen Electrolyten um so weniger von den e_t unterscheiden (Δe), je schneller die Tropfen fallen; ferner bei gleicher Tropfendauer aber verschiedenen Electrolyten um so weniger, je grössere Ladungen im Beginne der Ladungscurve erfolgen. Die voranstehende Tabelle bestätigt dies. Ist die Ladungscurve, wie bei ZnSO₄, für die betrachteten Zeiten noch weit von ihrem Ende entfernt und in ihrem Anfangsgebiete weniger (vgl. Fig. 8) gegen die Abscissenaxe geneigt, so unterscheiden sich e_t und e_A aus diesem Grunde weniger voneinander. Es folgt schliesslich aus den Werthen von e_A : Die mittleren Ladungen (e_A), welche in demselben Electrolyten an verschiedenen Tropfen nach einer und derselben Zeit¹⁾ bestehen, sind gleich, wie verschieden auch die Werthe von τ und P für diese Tropfen sind.

1) Von dem Abfalle des vorhergehenden Tropfens an gerechnet.

Diese Beziehung ist gleichbedeutend mit der folgenden, welche sich aus den weiteren Versuchen mit etwas langsamem Tropfenfall ergab:

Bei verschiedenen Tropfengrößen und Geschwindigkeiten der Flächenausbildung, hängt in demselben Electrolyten die Ladung des abfallenden Tropfens von der Tropfendauer ab. Sie ist bei gleicher Dauer des Tropfens die gleiche und steigt mit wachsender Dauer. Diese Beziehung bestätigt unsere Formel (4), da in letztere die Größenverhältnisse des Kugeltropfens nicht eingehen. τ allein bestimmt die Ladung nach der Formel und nach den Versuchen.

In den meisten der folgenden Messungsreihen variierte die Grösse der Tropfen mit der Druckhöhe h (also auch mit der Tropfendauer). Wir geben die Grenzwerte für das Gewicht P eines Tropfens innerhalb der Reihe an. Meistens nahm P mit h zu. In der folgenden Reihe 1 z. B. entsprach $h = 31$ cm $P = 0,00157$; $h = 110$ cm $P = 0,00204$ cm. In den Reihen 2 und 3 blieb P ziemlich constant, in anderen nahm P auch ab.

Aus drei Messungsreihen in H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,156, Temp. = $18,4^\circ$ C. und Hg $E = 0,9042$ Volt sind für gleiche Werthe von τ folgende von $Hg_1 \ E | T_e$ in Volt interpolirt:

Langsamer Tropfenfall.

Nr.	Pgr.	$\tau = 1,5''$	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0''
1	0,00157 bis 204	0,2011	0,1878	0,1745	0,1637	0,1539	0,1422	0,1333	0,1286
2	0,00336 bis 338	0,1776	0,1686	0,1608	0,1550	0,1496	0,1454	0,1389	0,1339
3	0,00116 bis 120	0,2121	0,1968	0,1821	0,1694	0,1618	0,1544	0,1468	0,1395
Mittl. Curve:		0,1969	0,1844	0,1725	0,1627	0,1551	0,1473	0,1397	0,1340
$E T_e$		0,7073	0,7198	0,7317	0,7415	0,7491	0,7569	0,7645	0,7702

—→

Analog ergaben vier Reihen in $CuSO_4$: Temp. = $17,7$.

Nr.	Spec. Gew. Hg E	Pgr.	$\tau = 0,3''$	0,5	0,75	1,0	1,5''
1	1,183 0,2806	0,0017 bis 0,0019	—	—	—	—	0,1381
2	1,168 0,2948	0,00105 bis 0,00112	—	—	—	0,1486	0,1310
3	1,168 0,2948	0,0471 bis 0,0460	0,1627	0,1586	0,1531	0,1478	—
4	1,177 0,2830	0,03663 bis 0,03576	0,1780	0,1723	0,1653	0,1581	—
Mittl. Curve			0,1704	0,1655	0,1592	0,1515	0,1346
E T _e			0,1157	0,1206	0,1269	0,1346	0,1515
→							

Nr.	$\tau = 2,0''$	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5''
1	0,1217	0,1047	0,0882	0,0764	0,0655	0,0546	0,0458	0,0392
2	0,1115	0,0921	0,0840	—	—	—	—	—
Mittl. Curve	0,1166	0,0984	0,0861	0,0764	0,0655	0,0546	0,0458	0,0392
E T _e	0,1695	0,1877	0,2000	0,2097	0,2206	0,2315	0,2403	0,2469
→								

Zur Messungsreihe (3) in CuSO_4 diente die Fig. 10 gezeichnete Versuchsanordnung. Ein fest aufgestellter Glas-trichter T ist durch einen Schlauch S mit dem einen Ende a eines zweimal rechtwinklig gebogenen Capillarrohrs C verbunden. Das andere Ende b von C taucht in den Electrolyten E . C und E sind durch den Horizont H zu heben. Hierdurch ist die Tropfendauer regulirbar. p sind Platin-drähte zwecks Leitung zum Electrometer.

Wir benutzen die gefundene Beziehung zur Aufstellung mittlerer Curven, welche e_e als Function von τ darstellen. Für H_2SO_4 und CuSO_4 finden sich diese Curven in den letzten Horizontalreihen vorstehender Tabellen. Diejenige für CuSO_4 bezieht sich auf ein mittleres spec. Gew. von 1,176 und eine mittlere e. K. $\text{Hg} | \text{CuSO}_4$ von 0,2861. Die Messungen in H_2SO_4 sind aus dem Grunde schwieriger, weil sich die Kraft $\text{Hg} | E$ hier oft stark ändert. Es ist deshalb der Einfluss der Concentration bei HCl untersucht. Den folgenden drei Reihen liegt nur je eine Messungsreihe zu Grunde. Die Zahlen bedeuten $e_e = E | T_e$ in Volt.

Nr.	Electrol. Spec. Gew.	Hg E Volt Temp.	$\tau = 1,5$	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
1	HCl	0,5528								
	1,018	19,8	0,5356	0,5370	0,5386	0,5403	0,5416	0,5430	0,5446	—
2	HCl	0,6307								
	1,134	21,5	0,6269	0,6275	0,6280	0,6286	0,6291	0,6296	0,6297	0,630
3	ZnSO ₄	0,7010								
	1,440	18,0	—	0,4785	0,4842	0,4897	0,4940	0,4960	0,4979	0,499
			$\tau = 7,693$		22,355					
			3	0,5100	0,5658					

Die entsprechenden Curven $e_e = \text{Function}(\tau)$ finden sich auf Fig. 11. Sie sind gerade Linien und darstellbar in der Form $e = a + b\tau$. Es folgt dann nach den Formeln (5), (6), (7) für den Ausdruck der Ladungscurve $f_{(\tau)} = a + \frac{5}{3}b\tau$; a und b sind die gleichen Coëfficienten wie in e . Neben diesen Coëfficienten stehen in der folgenden Tabelle unter α und β die entsprechenden, welche e und f in Bruchtheilen der Entladung Hg | E ergeben. Unter Θ stehen diejenigen Werthe, welche der Gleichung $f_{(\Theta)} = \text{Hg | E}$ genügen (oder derjenigen: $\alpha + \frac{5}{3}\beta\tau = 1$). Nach Θ'' hat demnach eine ihre Gestalt nicht verändernde Quecksilberoberfläche in den betr. Electrolyten ihre volle Ladung erreicht, vorausgesetzt, dass die angeführten Ausdrücke für $f_{(\tau)}$ bis zum Ende der Ladungscurve gelten. Nur für H₂SO₄ und ZnSO₄ überschreiten die Werthe von Θ die Gültigkeitsgrenze.

Electrolyt Spec. Gew.	Hg E Volt Temp.	Coëfficienten für e und f in Volt		in Bruchth. von Hg E		gültig von		Θ''
		a	b	α	β	$\tau =$	bis $\tau =$	
HCl	0,5528	0,5311	0,00298	0,9610	0,00539	1,5	5	4,33
HCl	0,6307	0,6256	0,00094	0,9920	0,00149	1,5	5	3,22
H ₂ SO ₄	0,9042	0,682	0,0186	0,754	0,0206	1,5	5	7,15
CuSO ₄	0,2861	0,114	0,0256	0,398	0,0895	0,3	5,5	4,04
ZnSO ₄	0,7010	0,4808	0,00380	0,6858	0,00542	3,5	22	34,8
		(0,4581)	0,0102	0,6536	0,0146	2	3,5)	

Der gesammte Verlauf der Ladungscurve.

Zwecks einer Uebersicht stellen wir noch einige Werthe von $f_{(\tau)}$ zusammen, ausgedrückt in Bruchtheilen der Endladung:

Electrolyt	vgl. p. 816		vgl. p. 823	
	$\tau = 0,001''$	$0,002''$	$1,5''$	$3''$
ZnSO ₄ concentrirt	0,083	0,101	0,699 (0,690	0,713 0,727) ¹⁾
H ₂ SO ₄ „	0,215	0,314	0,806	0,857
HCl verdünnt	0,601	0,967	0,975	0,988
CuSO ₄ concentrirt	0,231	0,248	0,622	0,846

Auf Fig. 12 finden sich die entsprechenden Curven, die punktirte Verbindungslinie von $\tau = 0,002$ bis $\tau = 1,5$ beruht auf keiner Beobachtung. Für den Anfang der Curven hat man den auf p. 808 gegebenen relativen Verlauf zu berücksichtigen.

Die im Anfang alle anderen weit überragende Curve von CuSO₄ flacht sich bald ab und liegt bei $\tau = 1,5''$ sogar unter allen übrigen; doch erreicht sie infolge einer schnelleren Steigung ihren Endwerth fast zugleich mit HCl. Die Curve in diesem Electrolyten hat fast ihren ganzen Anstieg nach $0,002''$ schon vollendet. Von hier an wächst sie nur noch äusserst wenig und allmählich. Nächste ihr ist die Curve in H₂SO₄ bei $0,002''$ die höchste; sie wächst nach der Tabelle p. 816 noch bis $\tau = 0,004''$ mit derselben Steigung, geht dann aber bald in ein viel allmählicheres Ansteigen über. Den langsamsten Anstieg zeigt die Curve in ZnSO₄. Sie braucht die lange Zeit von $\frac{1}{2}$ Minute zur Erreichung ihres Endwerthes.

Was wir früher²⁾ nur aus dem Verhalten der Strahl-electrode in diesen Electrolyten schlossen, ist durch die vorangehenden Messungen bestätigt und präcisirt.

Dieselben Messungen auf das in gewisser Beziehung³⁾ interessante Zinkamalgam auszudehnen, ist infolge der Inconstanz des Amalgamstrahles unmöglich. Einige Versuche ergaben, dass der mit seinem Zerreisspunkt über Zinksulfat justirte Amalgamstrahl bei einer Strahlgeschwindigkeit von 4500 mm/sec. noch etwa eine Ladung von 0,01 Dan. erhält. Er ladet sich also eher, als der Quecksilberstrahl in den untersuchten Electrolyten. In einem früheren Versuche³⁾

1) Entsprechend den eingeklammerten Werthen der vorigen Tabelle.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 205. 1890.

3) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 203. 1890.

beobachteten wir eine Ladung von 0,14 Dan. am richtig justirten Amalgamstrahle. Der richtig justirte Quecksilberstrahl nahm in $CuSO_4$ seine grössten Ladungen an; doch wurde hier keine grössere Ladung als 0,04 Dan. beobachtet.

Der in $ZnSO_4$ ganz eintauchende Amalgamstrahl war stets nur um äusserst geringe Beträge positiv gegen das untere Amalgam, trotzdem seine Länge und Flussgeschwindigkeit in sehr weiten Grenzen variirt wurden. Die grösste dabei erhaltene Differenz betrug 0,0061 Dan.

Einige der Werthe der e. K. $Am|ZnSO_4$, welche sich bei diesen neuen Versuchen ergaben, waren verschieden von den früher gefundenen, und zwar bei unruhigen Strahlbildungen noch kleiner, bei ruhigen dagegen grösser. Es ist wahrscheinlich, dass unruhige Amalgamstrahle wegen der grossen Ladungsgeschwindigkeit des Amalgams in Zinksulfat nie ladungslos erscheinen können. Ruhige Strahlen sind aber schwer zu erzielen. Es gelang bisweilen, auf kürzere Zeit bedeutend ruhigere herzustellen, als in den früheren Versuchen. Die jetzt mit solchen erhaltenen Werthe für $Am|ZnSO_4$ bei ähnlichem Zinkgehalt des Am, wie früher, und concentrirtem $ZnSO_4$ lagen zwischen 0,35 und 0,43 Dan., sodass für die Kraft $Am|Hg$ nur noch Werthe übrig blieben wie: 0,087, 0,081, 0,070, 0,058, 0,003 Dan.

Hr. E. Warburg¹⁾ hat den Einfluss des im Electrolyten aufgelösten Sauerstoffs auf die Kraft $Metall|Electrolyt$ ($M|E$) untersucht und gelangt zu der Annahme, dass sich in denjenigen Theilen des Electrolyten, welche die Electrode umspülen, stets etwas von dem Metalle der Electrode in Lösung befindet. Die e. K. $M|E$ ist im Falle einer lufthaltigen Lösung E stets grösser, als wenn dieselbe Lösung E möglichst von der absorbirten Luft befreit ist.

Hiernach erscheint zunächst nur die bezeichnete e. K. als eine zusammengesetzte. Indessen macht Warburg weiter²⁾ darauf aufmerksam, dass unter dieser und einigen speciellen Annahmen im Falle des Quecksilbers die Erscheinungen

1) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 320. 1889.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 41. p. 1. 1890.

des Capillarelectrometers und der Tropfelectrode sich in neuer Weise deuten lassen. Die weiteren Annahmen sind: 1) Es findet eine Verdichtung des im Electrolyten aufgelösten Quecksilbersalzes auf der Oberfläche der Electroden statt. 2) Der Polarisationsstrom ändert durch Electrolyse diese Oberflächendichtigkeit des Quecksilbersalzes. Diejenige e. K., welche im Capillarelectrometer das Maximum der Oberflächenspannung hervorruft, erscheint nach Warburg nicht mehr als diejenige: unteres $\text{Hg}|\text{Electrolyt}$, sondern als diejenige einer Art von Concentrationselement. Die zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirte Hg -Fläche enthält nämlich kein verdichtetes Quecksilbersalz mehr, hat aber noch ein vom Electrolyten verschiedenes Potential. Die gleiche Deutung erfährt die Kraft $\text{Hg}|E|\text{Tropfelectrode}$, indem die Tropfelectrode definirt wird als eine isolirte Quecksilbermasse, welche in einem Electrolyten fortschreitender Dehnung unterworfen wird. In ähnlicher Weise wie bei früheren Begründungen der Tropfelectrode soll durch die Dehnung eine Art Entladung der Electrode stattfinden: nämlich hier von condensirtem Quecksilbersalz, welches bei der Dehnung verdünnt wird.

Es hat sich in unseren Versuchen gezeigt, dass für die Potentialdifferenz an der Tropfelectrode nicht die Art der Dehnung ihrer Oberflächentheilen das Entscheidende ist, sondern die Zeit, während welcher jedes Theilchen mit dem Electrolyten in Berührung ist. Nicht eine Entladung der Electrode durch die Dehnung, sondern die Ladung der benetzten Oberflächentheile ist bei der Deutung der Erscheinungen an der Tropf- und Strahlelectrode in Betracht zu ziehen. Eine Entladung findet nur durch abfallende Flächen-theile statt, falls dieselben sich bereits mit einer electricen Differenz versehen haben. Diese Theile entladen ferner auch nur den Ladungsbetrag, welcher sich an ihnen ausgebildet hat. Zur Annahme etwa vorher schon bestehender electricer Differenzen sehe ich keinen Grund.

1) Die Voraussagung einer Electrode ohne Potentialsprung durch Hrn. von Helmholtz auf Grund der Annahme einer langsamen Ladung des Hg beruhte wohl auf dem hier angewandten Gedankengange. Erst die nähere Erklärung mit Hülfe der Doppelschichten, wie sie später auch von Hrn. Ostwald aufgenommen wurde, basirt auf dem Princip der

Der Fall, dass eine in einem Electrolyten ruhende Quecksilberoberfläche plötzlich gedehnt wird, ist ein wesentlich anderer. Die hier vorhandene Ladung fehlt der Tropfelectrode. Dieser Fall ist in gewisser Hinsicht die Umkehrung der Erscheinungen des Capillarelectrometers. Denn man kann aus den Gleichungen, welche für die letzteren aufgestellt sind, sowohl aus denen der Herren Lippmann¹⁾ und v. Helmholtz²⁾, wie aus denen des Hrn. Warburg nachweisen, dass an der gedehnten Fläche *bei unendlich grosser Dehnungsgeschwindigkeit*³⁾ dieselbe Potentialdifferenz besteht, wie an dem zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirten Meniscus des Capillarelectrometers. Bei den praktisch herstellbaren Dehnungsgeschwindigkeiten wird den frisch mit dem Electrolyten in Berührung tretenden Flächentheilen Zeit bleiben, sich noch mit einer Ladung zu versehen. In Hrn. Pellat's Versuch der Dehnung einer Zinkamalgamfläche in Schwefelsäure (verd.) erhielten sogar alle Theile wahrscheinlich schon ihre volle Ladung.⁴⁾

Auf den Fall der von Hrn. Ostwald früher⁵⁾ und von uns hier benutzten Tropf- oder Strahlelectroden sind jene Gleichungen nicht anwendbar; denn hier handelt es sich, wie wir gesehen haben, nicht um eine Entladung der Electrode durch Dehnung.

Unsere Auffassung von dem Phänomen führte zu der von den Erscheinungen des Capillarelectrometers unabhängigen Begründung einer ladungslosen Electrode. Die Nothwendigkeit einer specielleren Annahme über das Wesen der Kraft $Hg|E$ trat nicht ein.

Setzen wir mit Warburg an der Oberfläche des unter Entladung. Doch finden sich in Ostwald's Abhandlung vereinzelt Stellen, an welchen auch das hier gegebene Erklärungsprincip der Tropfelectroden angewandt wird.

1) Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) 5. p. 515. 1875.

2) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abh. I. p. 925.

3) Und zwar ist nach den erwähnten Gleichungen nur nöthig, dass die Fläche von einer endlichen zu einer unendlich grossen gedehnt wird. Nach den Resultaten unserer Versuche tritt die weitere Bedingung als wesentliche hinzu, dass diese Dehnung in so kurzer Zeit geschehe, dass die frischen Theile der Fläche sich noch nicht laden können. Die bezeichnete Potentialdifferenz an der so gedehnten Fläche bleibt ferner auch nur während so kurzer Zeit bestehen.

4) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 209 Ann. 2. 1890.

5) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 583. 1887.

der Lösung befindlichen Quecksilbers eine Condensation von Quecksilbersalz voraus, so hat unsere Strahlelectrode zur Vermeidung der Ladung folgende zwei Bedingungen zu erfüllen. Die Zeit, während welcher diejenigen Theile des Strahles, welche die Leitung im Kreise herstellen, mit dem Electrolyten in Berührung sind, darf nicht genügen 1) um Quecksilber in Lösung zu senden, resp. bereits in der Lösung befindliches Quecksilbersalz zu condensiren; 2) um eine Kraft $Hg|Electrolyt$ aufkommen zu lassen. Zu beiden Wirkungen müssen endliche Zeiten nöthig sein. Die kürzere dieser Zeiten habe den Werth τ_1'' . Ist dann jedes Theilchen während einer kleineren Zeit als τ_1'' mit dem Electrolyten in Berührung und gleichzeitig mit der Electrode in Verbindung, so bleiben nicht nur diese Theile ladungslos, sondern es unterscheidet sich zugleich auch die Lösung unter dem Strahl weder chemisch noch electrisch von derjenigen im übrigen Electrolyten bis zur Oberfläche des unteren Quecksilbers hin. Wir messen also die an dieser Fläche vorhandene Kraft.

Wir haben im Vorhergehenden electromotorische Veränderungen an der Grenzfläche $Hg|E$ kennen gelernt, welche zu einer Zeit $\tau_1 < 0,041''$ nach der Herstellung dieser Grenzfläche beginnen (τ_1 ist wahrscheinlich sehr viel kleiner als $0,041''$) und dauern bis $\tau_2 =$ mehrere Secunden. Die Constanz der Kraft $Hg|E|Strahl$ für Zeiten unterhalb τ_1 wurde etwa bis $\frac{1}{4}\tau_1$ nachgewiesen. Denn wir konnten die dem Beginne der Ladungslosigkeit entsprechende Strahlgeschwindigkeit etwa auf ihren vierfachen Werth steigern, ohne dabei die geringste Aenderung der bezeichneten Kraft zu erhalten. Unter der Berücksichtigung der wahrscheinlich sehr kleinen hierbei hergestellten Berührungszeiten halte ich dafür, dass die oben bestimmte Ladungcurve beide Erscheinungen umfasst, diejenige der Warburg'schen Wirkung und die Ausbildung der eigentlichen Kraft $Hg|Electrolyt$. Welchem Theile der Curve die eine dieser Erscheinungen angehört, wird aus dem Verhalten des Zinkamalgamstrahles in Zinksulfat wahrscheinlich. Hier kommen die Warburg'schen Wirkungen zum Fortfall.¹⁾ An diesem Metalle vollziehen

1) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 337. § 23. 1889; 41. p. 13 unten. 1890.

sich nun (p. 825) alle electromotorischen Veränderungen bis zu einer Zeit ϑ von der Grössenordnung 10^{-3} Sekunden: entsprechend dem ganz eintauchenden Strahl. Für grössere Zeiten als ϑ finden keine erheblichen Veränderungen mehr statt. Danach wären die für Hg in den untersuchten Electrolyten für grössere Zeiten als ϑ noch stattfindenden Veränderungen der Warburg'schen Wirkung allein zuzuschreiben. Der erste Anstieg der Curven bis $\tau = \vartheta$ entspräche vorzugsweise der Ausbildung der Kraft $\text{Hg}|\text{Electrolyt}$, der allmähliche weitere Anstieg dagegen nur der Bildung von Quecksilbersalz. In HCl , wo nur geringe Mengen von Quecksilbersalz in Lösung bestehen können, ist auch die entsprechende Ladungszunahme eine sehr geringe. In H_2SO_4 , wo nach Warburg eine starke Auflösung von Quecksilbersalz stattfindet, ist auch die allmähliche Ladungszunahme von $\tau = 0,005''$ an noch eine recht starke. Wahrscheinlich ist die oft noch Tage lang zu beobachtende Vergrösserung von $\text{Hg}|\text{H}_2\text{SO}_4$ nur eine Fortsetzung des letzten Theiles der Ladungscurve und entspringt, wie dieser der Warburg'schen Wirkung.

Es scheint, dass die reinen Kräfte $\text{Hg}|\text{Electrolyt}$, welche nach Abzug der dem zweiten Theil der Curve entsprechenden Ladungszunahmen übrig bleiben, den aus den Reactionswärmen¹⁾ berechneten näher rücken.

Lässt man das Quecksilber des Strahles sich mit demjenigen vereinigen, an dessen Grenzfläche die Kraft gemessen wird, so findet man häufig eine Störung und kann sie als Warburg'sche Erscheinung deuten. In der Anordnung Fig. 3 befand sich z. B. Quecksilber unter verdünnter Schwefelsäure. Sofort nach dem Zusammengiessen betrug die e. K. $e = \text{Hg}_1|\text{E}|\text{Hg}_2$, solange kein Strahl floss, $e = -0,0010$ Dan. Liess man den von Anfang an ganz eingetauchten Strahl über Hg_2 fliessen, so fand sich $e = +0,0042$ und stieg allmählich noch etwas. Hob man den Strahl, bis der Zerreissspunkt sich über der Flüssigkeitsoberfläche befand, sodass von den Tropfen reichlich Luft in den Electrolyten hinein-

1) Hier sind die Zahlen von Hrn. W. Nernst zu berücksichtigen (Zeitschr. für Phys. Chem. 2. p. 27. 1888).

gerissen wurde, so stieg die Kraft e noch bedeutend und betrug nach $\frac{1}{2}$ Stunde $e = 0,0250$ Dan. Liess man den Strahl dann wieder aussetzen, so blieb $e = 0,025$ Dan. längere Zeit bestehen.¹⁾ Analoge Erscheinungen finden in den anderen Electrolyten statt.

Nach längerem Fliessen zeigt sich ferner in allen untersuchten Electrolyten das abgeflossene Quecksilber mit einer dünnen Schicht Quecksilbersalz bedeckt. Die kleinen Tröpfchen umgeben sich vor ihrer Vereinigung mit dem unteren Quecksilber mit einer Schicht gelöstem Quecksilbersalz. Durch die Vereinigung führen sie diese Schicht dem unteren Quecksilber zu. Da letzteres eine Oberfläche von constanter Grösse hat, wird das Salz auszufallen beginnen, sobald es in solcher Menge angesammelt ist, dass nicht mehr alles in Lösung bestehen kann. Das gelöste Salz bewirkt nach Warburg das Wachsen der e. K. $\text{Hg}|E$. Ich fand diese Zunahme am stärksten in H_2SO_4 , jedoch bei einer mittleren Concentration der Säure nicht grösser als $0,03$ Dan.; am kleinsten in HCl , dagegen wird hier sehr bald Calomel abgeschieden.

Die oben stets benutzte Anordnung Fig. 3 vermeidet die Fehler aus dieser Quelle. Das Quecksilber Hg_1 behielt immer seine blanke Oberfläche. Das nicht zu vermeidende langsame Wachsen der Kraft $\text{Hg}_1|E$ in H_2SO_4 beeinflusste infolge der beständigen Controle dieser Kraft unsere Messungen nicht. Damit die allmähliche Durchdringung der Flüssigkeiten mit Quecksilbersalz während der Versuche nicht störte, liess ich die Anordnung unter fliessenden Strahlen vor jeder Messung längere Zeit stehen. Die Lösungen enthalten also in allen Versuchen etwas Quecksilbersalz im Inneren; jedoch je nach ihrem Sauerstoffgehalte verschiedene Mengen, sodass hier eine nicht controlirte Fehlerquelle vorliegen kann.

Es seien noch zum Schlusse die mittleren Werthe der Kräfte $e = \text{Hg}|E$ angeführt, welche sich aus den sämt-

1) Für concentrirtere Schwefelsäurelösungen ist bereits früher die Bildung von Quecksilbersalz bemerkt (F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 56. 1890). An der dort bemerkten Gasentwicklung von den fallenden Tropfen ist auch die mitgerissene Luft theilhaftig.

lichen früher und jetzt mit der Strahlelektrode von mir angestellten Messungen ergaben. Die Zahlen bedeuten Volt, s ist das spec. Gew. Die Temperatur war 17 bis 20° C., e als Function von s verläuft innerhalb nicht zu weiter Concentrationsgrenzen geradlinig. Für HCl und $CuSO_4$ genügt innerhalb der angegebenen Grenzen der Ausdruck $e = a + bs$.

1) HCl

$$e = -0,113 + 0,654 \cdot s \text{ gültig von } s = 1,000 \text{ bis } s = 1,120,$$

2) $CuSO_4$

$$e = 1,393 - 0,940 \cdot s \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad s = 1,150 \quad \text{,,} \quad s = 1,210.$$

Die Curve für H_2SO_4 ist schwach gekrümmt. Wir geben einzelne Punkte derselben in solchem Abstände, dass zwischen ihnen lineare Interpolation erlaubt ist.

3) H_2SO_4	$s = 1,000$	1,100	1,200	1,300
e	0,779	0,855	0,946	1,029

4) $ZnSO_4$. Die Kraft in einer und derselben Lösung blieb innerhalb der Dauer der obigen Versuche (4 bis 6 Stunden) sehr constant. Jedoch ergaben sich zwischen den an verschiedenen Tagen und mit verschiedenen Salzproben vorgenommenen Messungen erhebliche Abweichungen. Da die Messungen in diesem Electrolyten keinerlei Schwierigkeiten bieten, glaube ich, dass die Ursache in einer Veränderlichkeit der oft sehr concentrirten Lösungen zu suchen ist. Die Kraft nimmt mit steigender Concentration ab und zwar: 1) in mit Bariumcarbonat vorher gekochten Lösungen von 0,71 Volt ($s = 1,02$) bis 0,63 Volt ($s = 1,4$). 2) in Lösungen, welche durch häufiges Schütteln mit etwas Zinkoxyd neutralisirt waren, von 0,70 Volt ($s = 1,40$) bis 0,68 Volt ($s = 1,46$). Besonders die letzten Lösungen zeigten die Unregelmässigkeiten.

Von folgender allgemeinen Regel habe ich keine Ausnahme gefunden: Die e. K. $Hg|E$ wächst mit steigender Concentration der Lösung für Säuren, nimmt ab für Neutralsalze. Für die e. K. $M|E$ anderer Metalle hat sich dieselbe Regel bestätigt mit Ausnahme der Kraft $Zn|ZnSO_4$.

Zusammenfassung der Resultate.

Die voranstehenden Versuche bezwecken eine Kenntniss der Ausbildung der electromotorischen Kraft Queck-

silber|Electrolyt = $Hg|E$ mit der Zeit (der Ladungcurve $Hg|E = f(t)$; t = die Zeit, gerechnet von der Herstellung der Grenzfläche $Hg|E$ an).

Es zeigt sich, dass die mittlere Potentialdifferenz an einer Fläche von Hg , welche sich in einem Electrolyten vergrössert, nicht so sehr von der Art der Flächenvergrösserung abhängt, als vielmehr von der Zeit, während welcher jedes Flächentheilchen mit dem Electrolyten in Berührung steht. Die Erscheinung ist nicht aufzufassen als eine Entladung der Flächen durch Dehnung, sondern als eine Ladung derselben. Die mittlere electromotorische Kraft an der Fläche baut sich aus denjenigen auf, welche sich an den einzelnen Theilchen in der Zeit ihrer Berührung mit dem Electrolyten ausgebildet haben.

Fälle, in welchen die Flächenvergrösserung der Messung unterliegt, sind 1) ein in den Electrolyten tauchender Quecksilberstrahl, 2) kleine Quecksilbertropfen, welche in einem Electrolyten aus feiner Oeffnung hervorquellen. In diesen beiden Fällen ergeben sich Werthe der Function $f(t)$ selber und zwar: im Fall 1) für Zeiten von der Grössenordnung 10^{-3} Secunden; im Fall 2) für solche von der Grössenordnung 1 Secunde. Der Beginn der Ladungcurve ist für Zeiten zu suchen, deren Grössenordnung $< 10^{-5}$ Secunden ist. Der relative Anfangsverlauf der Curven für verschiedene Electrolyten ist ermittelbar. Der Anfangsverlauf der Curven bis zu einer Zeit t von der Grössenordnung 10^{-3} geschieht in schnellem Anstiege und entspricht wahrscheinlich der Ausbildung der reinen Kraft $Hg|E$. Von hier an wächst die Kraft $Hg|E$ viel langsamer und zwar sehr wenig für $E = HCl$, noch recht bedeutend für $E = H_2SO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$. Dieser letzte Verlauf entspricht wahrscheinlich der von Hrn. Warburg betonten Bildung von Quecksilbersalz an der Grenzfläche $Hg|E$, sodass die schliesslich an dieser Grenzfläche vorhandene electromotorische Kraft eine zusammengesetzte ist.

Münster, den 16. October 1890.