III. *Eine Lösung des Problems der Tropfelectroden; von F. Paschen.*

Hr. H. v. Helmholtz ¹⁾ kommt unter der Annahme, dass sich Quecksilber (oder ein anderes Metall) in einem Electrolyten mit mässiger Geschwindigkeit electricisch (mit einer Doppelschicht) lade, zu dem Schluss, dass eine schnell in einen Electrolyten abtropfende und sonst isolirte Quecksilbermasse gegen denselben keine Potentialdifferenz zeigen dürfe. Denn bestände eine solche, so müsste sie durch die mit ihren Doppelschichten abfallenden Tropfen bis zum Verschwinden vermindert werden.

Ein qualitativer Versuch von A. König ²⁾ schien dies zu bestätigen. Wegen der Wichtigkeit dieses Phänomens in seiner Anwendung auf die Messung electromotorischer Kräfte an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Electrolyten, oder zwischen zwei verschiedenen Electrolyten, für welche Messungenes bisher kein ³⁾ einwandfreies Verfahren gab, stellte Hr. Ostwald eine umfangreiche Untersuchung über die Quecksilbertropfelectroden ⁴⁾ an. Das missliche Ergebniss derselben ist bekannt. Die Tropfelectrode entspricht nicht den Erwartungen, welche die Theorie von ihr hoffen liess. Es bleibt stets ein Potentialunterschied zwischen dem tropfenden Quecksilber und dem Electrolyten, der so gross ist, dass genaue Messungen mit der Electrode unmöglich sind, und dass man im Zweifel sein kann, ob die theoretischen Voraussetzungen, aus denen ihre Construction gefolgert wurde, überhaupt fehlerfrei sind. Je reichlicher die Tropfen fallen, um so kleiner müsste die besagte Potentialdifferenz an der Electrode werden. Ostwald findet dies

1) H. v. Helmholtz, Ges. Abh. 1. p. 934. 1882.

2) A. König, Wied. Ann. 16. p. 35. 1882.

3) Ausser für flüssige Metalle (Quecksilber, Amalgame, Wood'sches Metall) die capillarelectrometrische Methode, sowie diejenige von Pellat (Compt. rend. 104. p. 1099. 1887) durch Dehnung der Doppelschicht.

4) W. Ostwald, Zeitschr. f. Physik. Chem. 1. p. 583. 1887.

nur bis zu einer bestimmten Grenze richtig. Indem er das Quecksilber unter immer höheren Drucken austropfen lässt, wird die Electrode anfangs besser; aber von einem bestimmten Drucke an vergrössert sich die Potentialdifferenz zwischen ihr und dem Electrolyten wieder. Für diesen kritischen Druck besteht immer noch eine Potentialdifferenz von erheblicher Grösse an der Tropfelectrode. Da diese kleinste Potentialdifferenz nach Ostwald in demselben Electrolyten bei verschiedenen Tropfelectroden von verschiedener Grösse ist, kann sie keine Constante für das Phänomen bilden. Wollen wir nicht die Richtigkeit der Helmholtz'schen Anschauung von der Erscheinung in Frage ziehen, so müssen wir annehmen, dass die bisher übliche Anordnung der Tropfelectroden in irgend einer Weise unzweckmässig ist. Die nächstliegende Deutung ist diejenige, dass die Entladung des tropfenden Quecksilbers bei verschiedenen Electroden verschieden ausfällt, aber bei keiner vollständig erreicht wird. Pellat ¹⁾ kommt dem Sinne nach zu diesem selben Schluss, den auch Ostwald angedeutet hat. Andere Beobachter, wie Moser ²⁾ und Miesler ³⁾ scheinen diese Potentialdifferenz nicht beachtet zu haben.

Natürlich gehen die Fehler dieser Tropfelectroden in alle Messungen ein, und man braucht sich nicht zu wundern, wenn man zu seltsamen Resultaten kommt (cf. p. 65 und 57).

Das Quecksilber ist bekanntlich das einzige Metall, für dessen Grenzfläche mit einem Electrolyten die capillarelectrischen Erscheinungen eine, wenn auch wenig genaue, so doch einwandfreie Bestimmung der dort herrschenden electromotorischen Kraft gestatten. Ostwald suchte durch eine Vergleichung mit den Resultaten des Lippmann'schen Capillarelektrometers die Fehler seiner Tropfelectroden zu ermitteln, um danach die Messungen für andere Metalle zu corrigiren; doch ist dieser Ausweg umständlich und dazu

1) Pellat, Ann. de chim. et de phys. Avril 1890. p. 561. Ann.

2) J. Moser, Wien. Anz. 1887. p. 232.

3) Miesler, Wien. Ber. 96. p. 983 u. 1321. 1887. Ostwald, (Compt. rend. 108. p. 401. 1889) enthebt mich einer Kritik dieser Messungen. Der Moser'schen Beweisführung (Compt. rend. 108. p. 232. 1889) kann man nicht zustimmen.

noch unsicher, weil sich nach Ostwald kein einfaches Gesetz für die Abweichungen aufstellen lässt. Dazu kommt noch, wovon man sich leicht überzeugen kann, dass die Tropfelectrode sich durch längeres Tropfen ändert, wenn man auch mit reinem Quecksilber arbeitet, indem die Tropfgeschwindigkeit bald abnimmt (vgl. unten p. 54). Es ist kaum anzunehmen, dass zwei Electroden sich in gleicher Weise mit der Zeit verändern. Ostwald's Methode erfordert aber ein Gleichbleiben der Differenz ihrer Potentialdifferenzen. Die Ostwald'sche Methode ist denn auch, soweit mir bekannt, seitdem noch nicht zu Messungen benutzt worden.

Hiernach ist die Sache anders anzugreifen. Wir wollen voraussetzen, dass die Ladung des Metalles im Electrolyten durch oder unter Mitwirkung der Ionen erfolgt¹⁾, und zwar mit grosser Geschwindigkeit, aber nicht mit unendlich grosser, da ponderable Massen betheiligt sind. Wir unternehmen es, dieser Ladung zuvorzukommen, indem wir dem Quecksilber der Electrode gar keine Gelegenheit bieten, sich erst mit einer Doppelschicht zu versehen. Eine vorherige Ladung des Quecksilbers²⁾, welche nach Ostwald's Versuchen der noch so reichliche Tropfenstrom nicht beseitigen kann, wollen wir durchaus nicht aufkommen lassen. Die Anordnung wird so zu treffen sein, dass jeder Tropfen nur so kurze Zeit gleichzeitig mit dem Electrolyten in Berührung und mit der Electrode in Verbindung steht, dass er sich in dieser Zeit noch nicht geladen hat. Beginnt seine Ladung, so soll er schon von der Electrode getrennt sein.

Wir benutzen zur Ausführung unseres Planes einen mit geeigneter Geschwindigkeit fallenden Quecksilberstrahl. Lassen wir diesen gerade an derjenigen Stelle, an welcher er beginnt sich in einzelne getrennte Tropfen aufzulösen, die Oberfläche des Electrolyten durchsetzen, so ist unsere Electrode fertig.

1) H. v. Helmholtz denkt an den im Electrolyten aufgelösten Sauerstoff. Dieser mag wohl das Tage andauernde langsame Zunehmen der electromotorischen Kraft $\text{Hg} | \text{H}_2\text{SO}_4$ z. B., wie es sich im Capillarelectrometer zeigt (vgl. auch p. 49) verursachen. Der Hauptbetrag der Ladung erfolgt aber doch wohl durch das Anion des Electrolyten (vgl. Paschen, Wied. Ann. 39. p. 57. 1890) und zwar in sehr kurzer Zeit.

2) cf. p. 53.

Ein 200 cm hohes Glasrohr *S*, Fig. 1, endigt in ein Haarröhrchen *h*, welches mit der conisch verlaufenden Ausflussöffnung von $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{50}$ mm Durchmesser versehen ist. Dasselbe erhält seitlich noch ein durch einen Hahn verschliessbares Abflussrohr, einen eingeschmolzenen Platindraht *p*, sowie oben ein weiteres Gefäss *t* zum Eingiessen des Quecksilbers und Constanthalten des Druckes trotz des Abflusses. Alle Theile sind zur grösseren Reinlichkeit aneinander geblasen. Das Rohr wird durch Ebonitstücke *e* isolirt vertical aufgestellt und mit reinem ¹⁾ Quecksilber gefüllt. Der Strahl fliesst vor seiner Auflösung in Tropfen etwa 2 bis 10 mm lang als feines Fädchen continuirlich. Darunter steht auf einem Horizont *H* durch eine Hartgummiplatte *m* isolirt der Napf *B*, welcher das Metall *M* und den Electrolyten *E* enthält, deren Potentialdifferenz zu bestimmen ist. Das Metall darf natürlich nicht mit dem abgeflossenen Quecksilber *Hg* in Berührung kommen. Ein empfindliches Lippmann'sches Capillarelektrometer (1,2 m hoch), welches mit einem Manometer und einer Druckvorrichtung in Verbindung steht, dient zur Messung. Auch dies ist nach Möglichkeit durch Ebonit isolirt.

Fig. 1.

Setzen wir zunächst im Becherglase unten Quecksilber (durch einen in Glas geschmolzenen Platindraht abgeleitet) und verdünnte Schwefelsäure voraus und verbinden den Quecksilberstrahl mit dem Electrometermeniscus und die beiden unteren Quecksilbermassen mit einander, so nehmen wir

1) Durchaus nothwendig, da sich sonst die feine Oeffnung dieser filterartigen Röhre bald verstopft.

beim Heben der Flüssigkeitsoberfläche folgende Erscheinungen wahr. Solange die Oberfläche den in einzelnen Tropfen aufgelösten Strahl durchschneidet, ist die Leitung unterbrochen und der Meniscus des Electrometers auf seiner Ruhelage (vorausgesetzt, dass alles gehörig isolirt ist). Drehen wir an einer Stellschraube des Horizontes langsam weiter in die Höhe, so beginnt plötzlich der Meniscus des Electrometers ruckweise zurückzuzucken. Der Zerreissspunkt des Strahles befindet sich kurz über der Oberfläche. Diese bildet eine kleine muldenartige Vertiefung unter demselben. Eine kleine weitere Hebung genügt, um den Meniscus an einer bestimmten Stelle der Capillaren zur Ruhe kommen zu lassen,¹⁾ vorausgesetzt, dass der Strahl ruhig (ohne Auf- und Abzucken des Zerreissspunktes) fliesst, und jede Erschütterung der Flüssigkeitsoberfläche vermieden wird. Wir bemerken schon, so genau dies möglich ist, dass dies die Ausschlageinstellung des Electrometerindex für die electromotorische Kraft des Maximum der Oberflächenspannung ist, vorausgesetzt, dass sich im Becherglase unter dem Strahle Schwefelsäure von gleicher Concentration befindet, wie unter dem Capillarelectrometer. Wir stellen den Electrometerindex durch Druckzugabe auf seinen Nullpunkt ein und überzeugen uns nochmal, da das Electrometer in der Nähe seines Nullpunktes am empfindlichsten ist (ein gutes wenigstens soll so construirt sein) für die richtige Stellung des Strahles. Durch eine geringe Senkung der Flüssigkeitsoberfläche muss die Leitung unterbrochen werden. Der Meniscus beginnt langsam vom Nullpunkt zu weichen. Bei wenigem Heben der Oberfläche über die richtige Stelle verlässt der Meniscus

1) Man kann auch mit der Lupe bewaffnet die Flüssigkeitsoberfläche auf den Zerreissspunkt des Strahles einstellen; doch ist das obige Verfahren weit bequemer. Letzteres ist übrigens nur mit einem momentan jeder Ladung folgenden Electrometer möglich, wie ausser dem Lippmann'schen keines existirt. Es ist nicht nöthig, ein so hohes Electrometer anzuwenden. Ich habe die gleichen Resultate mit einem 150 mm hohen erhalten. Auch dies stellte sich momentan bei jeder Ladung ein. Auf galvanometrischem Wege ist ebenfalls wegen der geringen Dämpfung nicht viel zu erreichen. Ein fast völlig astasirtes, äusserst empfindliches Galvanometer mit grossem Widerstand (wegen des enormen Widerstandes am Zerreissspunkt nöthig) gab wohl den Ausschlag, nachdem der Strahl mit dem Capillarelectrometer justirt war, doch betrug derselbe bei 3 m Säulenabstand nur wenige Millimeter und war noch mit grossen Schwankungen behaftet.

den Nullpunkt, weil ein zu langes Ende vom Strahl eintaucht und sich daher (vgl. p. 48) eine Potentialdifferenz an ihm ausbildet, infolge deren der angewandte Druck nicht richtig ist (in unserem Falle zu gross. Ist das zu untersuchende Metall negativ gegen den Electrolyten, so vergrößert sich durch Eintauchen des Strahles die Potentialdifferenz zwischen dem Metall und dem Strahl. Die Einstellung geschieht also auf ein Minimum des Ausschlages u. s. w. in leicht ersichtlicher Weise). Bei stetigem Strahle und weitem unteren Gefäss lässt sich die Einstellung wohl $\frac{1}{4}$ Stunde lang erhalten, wenn Erschütterungen der Apparate vermieden werden. Wir erhalten in unserem Versuch den zur electromotorischen Kraft des Maximum gehörenden Compensationsdruck. Zur genaueren Bestimmung der electromotorischen Kraft zwischen dem tropfenden und unteren Quecksilber compensiren wir dieselbe durch eine wenig abweichende bekannte Kraft und messen den Restbetrag (da die Messungen in der Nähe des Maximum der Lippmann'schen Curve zu ungenau sind).

In beiden¹⁾ Bechergläsern befand sich beispielsweise Schwefelsäurelösung vom specifischen Gewicht 1,19. Das Capillarelektrometer ergab für die:

electromot. Kraft in Daniell	—0,84	0,87	0,90,
den Compensationsdruck in mm	505,0	506,4	505,0.

Danach ist die electromotorische Kraft des Maximums ungefähr — 0,87 Daniell. Der Compensationsdruck für die electromotorische Kraft zwischen der Tropfelectrode und dem unteren Quecksilber betrug 506,0 mm. Die electromotorische Kraft der Tropfelectrode compensirte diejenige eines Daniells (desselben, mit dem das Capillarelektrometer geaicht war) bis auf einen Restbetrag, der einem Drucke von 143,8 mm = 0,1293 Dan.²⁾ entsprach. Also beträgt die Differenz Tropfelectrode | unteres Hg = 0,8707 Dan. (in der Richtung des Pfeiles), d. i. gerade die Kraft, welche nach den Angaben unseres

1) Die Flüssigkeit unter dem Strahl war aus dem Becherglase meines Electrometers abgeschöpft.

2) Die vierte Decimale entspricht für dieses Gebiet der Lippmann'schen Curve den geschätzten Bruchtheilen eines Millimeters meiner Manometerscala.

Capillarelektrometers zwischen dem unteren Quecksilber und der Lösung besteht.

Lässt man nun durch Heben des Becherglases den Strahl tiefer eintauchen, so geht der Meniscus des Electrometers schnell unter Schwankungen von seiner weitesten Ausschlageinstellung zurück und gelangt erst wieder zur Ruhe, wenn die Electroden spitze ganz eintaucht. Die Ausschlageinstellung ist nun viel näher dem Nullpunkt. Wir bestimmen wieder die jetzt herrschende Differenz zwischen der Tropfelectrode und dem unteren Quecksilber und erhalten als Compensationsdruck nur 474,8 mm, entsprechend einer electromotorischen Kraft von $-0,690$ Dan.

Beim ganz eintauchenden Strahl ist ein Oberflächentheilchen bei *a* Fig. 2 eben noch während der Zeit, welche es braucht, um von *a* nach *b* zu gelangen, mit dem Electrolyten in Berührung und zugleich noch mit der Electrode in Verbindung. Durchschneidet aber die Flüssigkeit bei *b* den Strahl, so haben wir nur für die nöthige Geschwindigkeit zu sorgen, damit der Tropfen sich ablöst, ehe seine Ladung begonnen hat. Der Versuch zeigt, dass schon mässige Drucke dazu ausreichen.

Fig. 2.

Im Folgenden sollen die ausführlichen experimentellen Beweise mitgeteilt werden, welche mir die Gewissheit verschafften, dass diese Electrode das angestrebte Ziel vollkommen erreicht, da wir auf diese Weise am besten ein Urtheil über ihre Leistungsfähigkeit erhalten.

Wir untersuchen zunächst, wie die Resultate unserer Tropfelectrode von der Ausflussgeschwindigkeit und von der Form des Strahles (den Eigenthümlichkeiten der Electrode) abhängen. Wir messen auf oben beschriebene Weise die electromotorische Kraft zwischen der Tropfelectrode und Quecksilber, welche durch eine Säurelösung in Verbindung sind. Dabei lassen wir die Electrode zunächst bei jeder Geschwindigkeit auch einmal ganz eintauchen, wie es die bisherigen Beobachter gethan haben.

Im Folgenden stehen unter „Electrodenhöhe“ die Quecksilberdrucke, unter welchen der Strahl fiesst. Je nach der

Grösse der Ausflussöffnung verminderte sich die Höhe der Quecksilbersäule um einige Centimeter, ohne dabei der Ruhe des fliessenden Strahles und damit der Constanz der Einstellung merklich zu schaden. Unter P befinden sich die am Manometer abgelesenen Compensationsdrucke (ohne irgend eine Auslese), unter e die berechnete electromotorische Kraft zwischen Tropfelectrode und unterem Quecksilber in Daniell.

Tabelle I.

Quecksilber in Schwefelsäurelösung vom spec. Gew. 1,169 $t = 20^{\circ}$ C. Die Drucke P beziehen sich auf die Differenz 1 Dan. — Tropfelectrode (siehe oben p. 47).

Sofort nach dem Zusammengiessen:

Electroden- höhe in cm	Bemerkungen zur Electrode	Bis zum Zerreissp.		Ganz eintauchend	
		P mm	e Dan.	P mm	e Dan.
160—159	Strahl 4 mm lang	{ 173,2 172,2	0,8405	293,1 286,8	0,6975
159—157	„ 4 „ „	{ 167,8 168,7	0,8455	290,0	0,6975
126—124	„ 2 „ „	169,9	0,8437	283,4	0,7064
94—93	„ 1 „ „	173,2	0,8400	278,4	0,7123
74—73	„ sehr klein	167,8	0,8460	260,8	0,7345
50—49	soeben kein Strahl mehr	180 *	0,8300	257,7	0,7385
35	schnell tropfend	236 *	0,7653	298,8	0,6853
26	langsamer „	Gasblase im Cap.-Electr.	<0,1	Gasblase im Cap.-Electr.	<0,1

Nach 8 Stunden:

100—98	2 mm Strahl	{ 167,4 160,9	0,8500	267,5	0,7263
162—158	3 „ „	{ 156,0 155,7 156,9	0,8580	272,4	0,7200

Nach 40 Stunden: der Strahl ist feiner und kürzer geworden.

195—194	2 mm Strahl	{ 155,1	0,8600	261,1	0,7359
166	2 „ „	158,5	0,8575	252,6	0,7470
126	1 „ „	160,2	0,8558	234,1	0,7700

* Vgl. unten p. 53.

Wir bemerken die Zunahme der electromotorischen Kraft mit der Zeit.

Tabelle II.

Quecksilber in Salzsäurelösung vom spec. Gew. 1,082 bei 21,2° C.
Die Kraft zwischen dem tropfenden und unteren Quecksilber wird direct
(ohne Compensation) gemessen.

Sofort nach dem Zusammengiessen:

Ausfluss- öffnung Nr.	Electro- denhöhe in cm	Bemerkungen zur Electrode	Bis zum Zerreissp.		Ganz eintauchend	
			P mm	e Dan.	P mm	e Dan.
I.	161—158	Strahl 2 mm lang	426,9 429,0	0,5440	350,6	0,3936
	129—127	" 2 " "	426,8 429,0	0,5435	352,6	0,3970
	105—102	" 1 " "	422,0 424,7	0,5340	372,0	0,4325
	77—75	eben nicht mehr strahlform. Austr.	412,6*	0,5100	368,4	0,4263
	59	Tropfen	402*	0,4885	360,7	0,4122
	41	langsamer Tropfenstrom	Der Meniscus zuckt um:	}	300,8	0,3172
	161—158	2 mm Strahl	426,7	0,5415	360	0,4107

Nach 12 Stunden:

160—158	etwas unetiger Strahl	433,3 431,0	0,554	345,5 352,0 345,3	0,3886
123—121	1 mm Strahl	425,2	0,538	356,1	0,4031

Die Electrodenöffnung wird durch Abfeilen erweitert. Der Strahl ist
jetzt bedeutend dicker und länger und zeigt sich gerippt (fließt wirbelnd).

II.	116—97	5 mm lang. Strahl	426 423,5	0,5368	157,9 schwankt	0,1435
	160—140	15 " " "	425,5	0,5385	schwankt sehr, sehr klein	
	83—76	4 mm lang	422,3	0,5315	122,3	0,1075
	30—28	1 " "	419,2	0,5250	183,7	0,1717

Neue Electrode mit ebenfalls weiter Oeffnung, aber ruhigem cylindrischen
Strahl; sofort.

III.	130	10 mm lang	427,5	0,5425	259,5	0,2636
------	-----	------------	-------	--------	-------	--------

Nach 2 Stunden:

130	8 mm lang	423,2	0,5340	289	0,3010
155—150	10 " "	426,6	0,5410	271,7	0,2790

Eine neue sehr weite Ausflussöffnung (unruhiger Strahl) schwankt.

IV.	155—140	20 mm lang	431,0	0,5500	45,2	0,0373
	103—96	10 " "	426,8	0,5410	60,4	0,0500
	69—64	5 " "	426,1	0,5400	88,9	0,0766
	36—32	1 " "	407,5	0,4985	138,5	0,1236

Das vorher als Capillarelektrometer von 150 mm Höhe benutzte Rohr.

V.	192	0,5 mm sehr feiner Strahl	431,0 430,0	0,5450	310	—
	170	sehr kurzer Strahl	423,0	0,5300	315	—
	140	kein Strahl mehr	417,2	0,5170	277,5	—

Die Capillare wird verkürzt.

VI.	195	2 mm lang. Strahl	433,5	0,5510	125,5	—
-----	-----	-------------------	-------	--------	-------	---

Da ich nicht über einen erschütterungsfreien Platz verfüge, kostete es oft Mühe, ruhige Einstellungen zu erlangen. Wenn die Ausflussöffnung nicht ganz rein blieb, begann der Zerreisspunkt auch aus diesem Grunde auf und nieder zu schwanken, sodass keine ruhige Einstellung des Electrometermeniskus erfolgte. Im allgemeinen geben recht conisch in eine sehr feine Oeffnung verlaufende Ausflussöffnungen ruhige Strahlen und gute Resultate. Wenn man die Capillare in der Stichflamme in dem Momente schnell auszieht, wenn sie eben ganz zusammenläuft, erhält man gewöhnlich einen solchen Conus (Fig. 3). Man muss die Röhre dann bei *a* brechen (nicht feilen, weil dabei leicht Schmutz in die Oeffnung gelangt).

Fig. 3.

Mit einer solchen benutzen wir die Ruhe einer frühen Morgenstunde zu einer von allen Störungen befreiten Messung, aus welcher wir sehen können, welche Uebereinstimmung in den Resultaten mit unserer Electrode zu erzielen ist. Das Capillarelectrometer wurde überhaupt täglich controlirt und besonders vor und nach dieser Messung sorgfältig geaicht. Es zeigte vor und nachher keinen Unterschied. Ich gebe, wie in den vorigen Tabellen, wieder jede einzelne (aus besonderen Einstellungen gewonnene) beobachtete Zahl an. Ganz eingetaucht, wurde die Electrode nur für wenige niedere Drucke noch untersucht; die Zahlen finden sich unter den „Bemerkungen“.

(Siehe Tab. III p. 52.)

Aus den nachstehenden Tabellen ergibt sich das wichtige Resultat, dass die electromotorische Kraft zwischen dem Strahl und dem unteren Quecksilber oberhalb einer bestimmten Strahlgeschwindigkeit constant ist; dass sie ferner bei grosser Geschwindigkeit unabhängig ist von der Eigenthümlichkeit der Electrode und der Form des Strahles. Ich habe in der That keine einzige Electrode erhalten, welche nicht bei geeignetem Drucke die richtigen Werthe ergeben hätte; bei unruhigem Strahle war nur die Einstellung im Electrometer schwer zu bewerkstelligen. Wir betrachten

Tabelle III.

Quecksilber in Salzsäurelösung vom spec. Gew. 1,010 bei 18° C.

Electroden- höhe cm	Bis zum Zerreißen ein- tauchend		Bemerkungen
	<i>P</i> mm	<i>e</i> Dan.	
230	411,7 414,1 407,4 412,2	0,5090	4 mm langer Strahl
200	412,0 414,2 412,3	0,5110	3 " " "
170—168	412,9 413,6 412,6	0,5113	3 " " "
155—150	413,2 412,5 412,7	0,5110	3 " " "
130—125	412,8 412,3 412,5	0,5107	3 " " "
104—102	411,6 413,7 413,8	0,5112	2 " " "
88—87	412,3 414,2 413,2	0,5116	1 " " "
66—64	407,9 410,0 410,8	0,5035	0,5 " " "
53—52	407,3 409,1 409,0	0,5010	0,5 " " "
42	399,5 402,1 400,3	0,4860	0,5 " " "
37	389,8 384,2	0,4606	noch eben über der Oberfläche. Bei ganz eintauchender Spitze $P = 355,3$ $e = 0,401$
33	kein Strahl mehr; wenn die Leitung hergestellt ist, taucht die Spitze ganz ein.		ganz eingetaucht $P = 357,0$ $e = 0,4054$
nach 15 Min.			$P = 365,1$ $e = 0,4201$
32			
230	413,9	0,5127	3 mm langer Strahl.

sehr ruhiger Strahl

Am Schluss war die Oberfläche des Quecksilbers unter dem Strahl mit einer dünnen Schicht (Chlorür) bedeckt.

Diese Messungen bestehen also bezüglich der Genauigkeit nicht zurück hinter denjenigen constanter Ketten. Die Genauigkeit des Voltwerthes des Clark-Elementes reicht fast nicht mehr aus.

diese Constante unter den oben gegebenen Gesichtspunkten¹⁾ als die electromotorische Kraft zwischen dem Electrolyten und dem unteren Quecksilber. Die grosse Geschwindigkeit des Abfalles der Tropfen lässt es nicht zu einer Ladung derselben kommen, so lange sie mit der Electrode in metallischer Verbindung sind. Verringert sich die Geschwindigkeit unter eine bestimmte Grenze, so erhalten, wie man sieht, die Tropfen kleine Ladungen, aber immer noch weniger als wenn die Capillare dabei in der bisher üblichen Weise ganz eintaucht. Die Grenzgeschwindigkeit besteht bei der Electrode der Tab. I etwa für einen Druck von 50 cm, bei derjenigen der Tab. III für einen solchen von etwa 70 cm.

Man sieht ferner, dass der ganz eingetauchte Strahl eine um so grössere Ladung annimmt, je länger er ist und je mehr Oberfläche er dem Electrolyten bietet. Der gerippte Strahl der Electrode II und der sehr lange und compendiöse Strahl der Electrode IV der Tab. II ganz eingetaucht erhalten schon mehr als $\frac{4}{5}$ der Ladung, welche das untere Quecksilber hat.

Man erkennt weiter das Ostwald'sche Ergebniss, dass die Tropfelectroden bei wachsenden Drucken erst besser und dann wieder schlechter werden. Der Grund liegt nahe, da sich die ganz eingetauchten Electroden dann am besten erweisen, wenn eben die Strahlbildung aufgehört hat (Tab. I Druck 50—49 cm, Tab. III. Druck = 33 cm).

Wenn der Strahl eben ausbleibt, und man die Oberfläche des Electrolyten kurz unter die Electrode bringt, so ist die Leitung immer nur so lange hergestellt, als ein Tropfen besteht. Der schnelle Tropfenstrom erzeugt im Electrometer einen bleibenden Ausschlag und dieser entspricht immer noch einer grösseren electromotorischen Kraft, als wenn dann die Electrode ganz eintaucht. (Die hierher gehörigen Zahlen sind in den Tabellen mit einem * versehen). Die das Glas benetzende Flüssigkeit wird sich an den inneren Wandungen der Capillaren in die Höhe ziehen. Dieser

1) Exner und Tuma würden sie als die Potentialdifferenz zwischen dem Electrolyten und unoxydirttem Quecksilber (des Strahles) auffassen.

bereits von Exner und Tuma¹⁾ vermuthete Umstand erklärt Ostwald's vergebliche Mühen.

Ferner zeigt sich eine grosse Inconstanz der ganz eingetauchten Electroden, indem dieselben für gleiche Drucke nicht die gleichen Werthe wieder ergeben, wenn sie einige Zeit hindurch getropft haben (oben p. 44). Damit dürfte Ostwald's Versuch, ihre Fehler ein für allemal zu bestimmen, auch illusorisch sein.

Wir bestimmen mit unserer (jetzt immer 230 cm hohen) Electrode die electromotorische Kraft an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und verschiedenen Electrolyten, welche wir bereits aus früheren Versuchen²⁾ kennen, Versuchen, welche nach der einzigen einwandfreien, bisher bekannten capillarelectrometrischen Methode angestellt sind.

Die electromotorische Kraft des Daniell ($\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$), auf welche sich die Zahlen beziehen, wurde regelmässig mit zwei nach Vorschrift bereiteten Clarkelementen verglichen, erwies sich als sehr constant und betrug bei diesen, wie bei den bereits mitgetheilten Messungen, $\frac{1}{1,3335}$ Clark bei 15,8° C., also 1,074 Volt. Die Bezeichnungen sind wie oben. Die Zahlen bedeuten Mittelwerthe mehrerer Einstellungen.

Tabelle IV.

Electromotorische Kraft $\text{Hg} | \text{HCl}$.

Spec. Gew. Temp.	bis zum Zerreisspunkt		Ganz einget.
	<i>P</i> mm	<i>e</i> Dan.	<i>P</i> mm
1,010 18	412,7	0,5111	Tab. III
1,015 18	414,4	0,5146	359,0
1,0375 16,7	416,1	0,520	295,9
1,082 15,7	430,0	0,5482	310
1,121 18,9	443,9 0,5 + 86,7	0,5780 0,5750	384,8

1) Exner u. Tuma, Wien. Ber. 97. p. 923. 1888.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 40. p. 36. 1890.

Tabelle V. Electromotorische Kraft $\text{Hg} | \text{H}_2\text{SO}_4$.

Spec. Gew. Temp.	Bis zum Zerreisspunkt		Ganz eingetaucht	
	P mm 1 Dan. —	e Dan.	P mm 1 Dan. —	
1,006 17,5	291,6	0,6958		
1,105 16,3	215,4	0,7915	301,9	
1,123 17,4		0,8156		
1,170 15,5	155,0	0,8592	261	
1,190 20	143,8	0,871	474,8	
1,297 25,3	61,5	0,950	180	
1,580 30	1 Dan. + 157,7 188,1	1,1413 1,1750	eine Stunde dazwischen	Gasent- wicklung an den fallenden Tropfen
1,846	1 Dan. + 319,7	1,3410		

Electromotorische Kraft $\text{Hg} | \text{KOH}$.Die Lösung hat $\frac{1}{2}$ Jahr im Glasgefäß gestanden.

1,038 19	244,5	0,2448
1,477 19,5	12,7	0,0104

Tabelle VI. $\text{Hg} | \text{KCN}$. Das Salz ist schon alt und nicht rein.

Spec. Gew. Temp.	Bis zum Zerreisspunkt		Ganz eingetaucht	
	P mm	e Dan.	P mm	e Dan.
1,323 18,2	0,5 D. — 380,7 0,1 D. — 59,6	0,0515 0,0510		
1,033 18,0	10,8 0,1 D. — 104,9	> 0,0090	— 7,9 ¹⁾	— 0,066
1,168 17	35,9	0,0298	kein Ausschl.	0
bei verkürztem Strahl u. kleiner Geschwindigkeit	35,1	0,0290	+ 1,7	+ 0,0014
1,050 17,5	21,0 bei verkürztem Strahl und kleinerer Geschwindigk. $\frac{1}{4}$ d. früheren Electrodenhöhe	0,0173	— 10,5 — 8,4	— 0,0087 — 0,0070

1) Ein Minuszeichen bedeutet die umgekehrte Richtung der Kraft, also $\text{Hg} | \text{KCN}$, wie bei den übrigen Electrolyten.

Die Zahlen dieser Tabellen stimmen mit denjenigen unserer früheren capillarelectrometrischen Messungen in Anbetracht der Schwierigkeit dieser letzteren¹⁾ gut genug überein. Insbesondere zeigen sie dieselbe, dort constatirte Abhängigkeit von der Concentration der Lösung. Nehmen wir dazu den im Eingang eingehend beschriebenen Versuch mit der Lösung in unserem Capillarelectrometer, so können wir den Schluss ziehen, dass die electromotorische Kraft zwischen unserer Electrode und dem unteren Quecksilber gerade diejenige ist, welche im Capillarelectrometer (bei derselben Lösung) das Maximum der Capillaritätsconstante hervorruft.

Das Bestehen dieser Probe ist unter der Voraussetzung der Helmholtz'schen Anschauung eine nothwendige Bedingung für die Brauchbarkeit jeder Methode zur Messung der electromotorischen Kraft zwischen einem Metall und einem Electrolyten.

Bei den beiden concentrirten Schwefelsäurelösungen zeigte sich lebhafte Gasentwicklung an den fallenden Tropfen. Diese letzteren befinden sich ja dem Electrolyten gegenüber in demselben Zustande, welchen wir in dem früher benutzten 3 mm Rohr²⁾ durch kathodische äussere Polarisationskräfte herstellten. Wir haben früher bei den concentrirten Schwefelsäurelösungen die gleiche Gasentwicklung bereits für Kräfte weit unterhalb derjenigen des Maximums der Oberflächenspannung erhalten. Hr. Hittorf, welchem ich das Phänomen zeigte, machte mich darauf aufmerksam, dass das entwickelte Gas wahrscheinlich schweflige Säure sei und dass wahrscheinlich kein Wasserstoff frei werde. Zugleich mit der Gasentwicklung geht von den Tropfen Quecksilber in Lösung³⁾. Dabei sinkt die Temperatur der Lösung etwas. Infolge der Reibung der fallenden Tropfen wird nicht annähernd die nöthige Wärme zur Einleitung der Reaction geliefert. Es scheint, dass die electromotorische Kraft zwischen concentrirterer Schwefelsäure und ruhendem Quecksilber das letztere vor einem chemischen Angriff schützt.

1) Es ist auch die Zunahme der electromotorischen Kraft $\text{Hg} | \text{H}_2\text{SO}_4$ mit der Zeit zu berücksichtigen, die aus Tab. I schon hervorgeht.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 39. p. 63. 1890; 40. p. 39 u. 42. 1890.

3) In Salzsäure zeigt das abgetropfte Hg eine Chlortürhaut (p. 52). Ähnliche chemische Wirkungen finden in vielen anderen Electrolyten statt (ZnSO_4).

Vielleicht hat der passive Zustand des Eisens in Salpetersäure einen ähnlichen Grund.

Die Cyankaliumlösung ist trotz ihrer geringen Reinheit interessant, weil sie eine Thatsache ergab, welche ich bereits früher nicht zu lösen vermochte.¹⁾ Aus den früheren Versuchen schloss ich, dass Quecksilber in Cyankaliumlösung negativ werde, ohne indessen das Maximum der Oberflächenspannung selber auffinden zu können. In allen Cyankaliumlösungen, reineren, wie weniger reinen (auch das jetzt wieder benutzte Salz war dabei), concentrirten, wie verdünnten, hatte das 3 mm Rohr Ausschläge nach der entgegengesetzten Richtung, als in anderen Electrolyten. Eine (Ostwald'sche) Tropfelectrode zeigte sich dagegen nur für die concentrirteren Lösungen, für welche sich eine numerisch grössere Kraft vermuthen liess, positiv gegen das untere Quecksilber, dagegen in verdünnteren negativ. Unsere jetzt verwendete Strahlelectrode zeigt, dass die Angaben des 3 mm Rohrs die richtigen sind und dass für jede Concentration der Cyankaliumlösung das Quecksilber in ihr negativ wird, und zwar um so mehr, je concentrirter die Lösung ist. Die aus dem Werthe der Oberflächenspannung früher vermuthete²⁾ Grösse der electromotorischen Kraft ist nahe richtig. Liess man nun den Strahl weiter eintauchen, so zeigen sich die früheren widersprechenden Ergebnisse wieder. Die Tropfelectrode ist dann in verdünnten Lösungen wieder negativ gegen das untere Quecksilber, und zwar um so mehr, je schneller der Strahl fliesst. (Dabei bietet er dem Electrolyten zugleich auch mehr Oberfläche dar). Es scheint, dass das Quecksilber bei der Berührung mit KCN im Anfang noch viel stärker negativ ist, als wir es für die untere Quecksilbermasse wahrnehmen, welche längere Zeit in der Lösung liegt.

Schliesslich ergab die neue Electrode in concentrirter saurer Lösung von Merkuronitrat keine electromotorische Kraft zwischen Quecksilber und dieser Lösung in Uebereinstimmung mit früheren Resultaten.³⁾

1) F. Paschen, Wied. Ann. 40. p. 47 u. 48. 1890.

2) Auf der schematischen Curve p. 49.

3) Ich muss trotz Ostwald's anderer Ansicht hierüber (Referat im Märzhefte der Zeitschr. f. phys. Chem.) meinen Schluss aufrecht erhalten,

War bisher als einfachste electromotorische Kraft nur diejenige eines einfachen Elementes:

$$M_1 | E | M_2 \left(\begin{smallmatrix} M = \text{Metall} \\ E = \text{Electrolyt} \end{smallmatrix} \right) = M_1 | E + E | M_2 + M_2 | M_1$$

der einwandfreien Messung zugänglich, so können wir jetzt an die Stelle des einen Metalles unsere Strahlelectrode setzen, vermeiden eine electromotorische Kraft und erhalten als einfachste messbare Kraft in diesem Falle diejenige:

$$M_1 | E | \text{Strahlelectr. (S)} = M_1 | E + Hg | M_1.$$

Messen wir auch diejenige $S | E | M_2 = M_2 | Hg + E | M_2$, und vergleichen die Summe der gemessenen Kräfte mit der Kraft des ganzen Elementes, so müssen beide natürlich übereinstimmen. Dies müsste indessen auch der Fall sein, wenn an unserer Electrode noch ein Potentialsprung vorhanden wäre, da dieser bei der Summation immer herausfällt (wenn er sich während der Messung nicht ändert). Hierdurch erklärt sich, wie bereits Exner und Tuma¹⁾ bemerkten, dass die Summe der von Moser und Miesler falsch bestimmten Einzelkräfte immer mit der Kraft des ganzen Elementes in Uebereinstimmung blieb. Auch über die Contactpotentialdifferenz der Metalle erfahren wir auf diese Weise nichts und die beobachteten Werthe $M | E | S$ sind alle noch mit der hypothetischen Contactpotentialdifferenz $Hg | M$ behaftet, welche indessen nach

dass in diesem Electrolyten keine Doppelschicht an der Trennungsfläche besteht (Verhalten der Strahl- und Tropfelectrode; oder man müsste schon eine solche Geschwindigkeit der Ladung des Quecksilbers in diesem Electrolyten voraussetzen, dass die Tropfen, welche in den anderen Electrolyten keine Ladung annehmen, so lange sie mit der Electrode in Verbindung stehen, in diesem Electrolyten bereits die ganze Ladung erhalten, welche Quecksilber überhaupt in ihm annehmen kann). Ferner ist es nicht möglich, an der Trennungsfläche $Hg | HgNO_3$ durch äussere Kräfte eine Doppelschicht zu bilden (kein Ausschlag im 3 mm Rohr). Aus dem Nichtvorhandensein einer Doppelschicht folgt, dass an der Trennungsfläche auch keine electromotorische Kraft und auch keine Potentialdifferenz bestehen. Eine Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einem Electrolyten ohne entsprechende Doppelschicht ist erst anzunehmen, wenn sie nachgewiesen wird. Die früher bemerkte, so bedeutende Erniedrigung der Oberflächenspannung der Trennungsfläche $Hg | HgNO_3$ ist auffällig.

1) Exner u. Tuma, Wien. Ber. 97. p. 949 Anm. 1888.

Edlund und den Messungen von Le Roux¹⁾ nur einen sehr kleinen Bruchtheil der ganzen gemessenen Kraft $M|E|S$ beitragen soll. Die mit dem Luftcondensator gemessenen Werthe kommen wohl nicht mehr in Betracht. Der einzige von Pellat auf andere Weise²⁾ erhaltene Werth von 0,49 Volt für $Hg|Zn$ amalg. ist zweifelhaft.³⁾ Die ungetrübte electromotorische Kraft $M|E$ ist nach unserer Methode nur für das Quecksilber zu erhalten. Deshalb ist dieses oben eingehender behandelt und beschränke ich mich im Folgenden für andere Metalle auf die Angabe einiger Beobachtungsdaten, welche die Anwendbarkeit unserer Electrode zur Zerlegung der Elemente in die Einzelkräfte darthun können.

Die folgenden Messungen sind mit den mir gerade zur Verfügung stehenden Materialien gemacht. Wir geben die Mittelzahlen für die electromotorische Kraft mit ihren grösssten Abweichungen von den Einzelbeobachtungen. Der Pfeil deutet die Richtung der electromotorischen Kraft an. Die berechnete Kraft (ber.) des Elements ist die Summe der Einzelkräfte, in welche es zerlegt wurde. Die Kraft des ganzen Elementes wurde gemessen, indem dieselbe durch unser Aichungsdaniell oder einen Bruchtheil desselben (wie zur Aichung durch Abzweigung gewonnen) so weit compensirt ward, dass der Restbetrag mit genügender Schärfe mittelst des Capillarelectrometers zu gewinnen war. Die electromotorische Kraft des hierzu und zu den Electrometeraichungen benutzten Daniell betrug für die nächstfolgenden Messungen 1,076 Volt, wenn sie nicht anders angegeben ist. In der leicht ersichtlichen symbolischen Bezeichnung bedeutet S den Quecksilberstrahl. Die Zahlen bedeuten, wie immer, Daniell.

Ausgeglühtes Platinblech und amalgamirtes Zink.

1) In H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,030 $t = 17,5^{\circ} C.$:

$$\text{Pt} | H_2SO_4 | S = 0,7377 \pm 0,0017$$

$$S | H_2SO_4 | Zn = 0,5683 \pm 0,0012$$

$$\text{Pt} | H_2SO_4 | Zn = \begin{matrix} \text{ber.} & \text{beob.} \\ 1,3060 & 1,3000 \end{matrix} \text{ sofort nach der}$$

1) Le Roux, Compt. rend. **97**. p. 1202 u. 1293. 1883.

2) Pellat, Compt. rend. **104**. p. 1099. 1887.

3) W. Ostwald, Zeitschr. für phys. Chem. **1**. p. 520. 1887.

Zusammensetzung 1,2910, wuchs schnell bis 1,3210, nahm wieder ab und betrug nach 2 Stunden 1,3000.

2) In HCl vom spec. Gew. 1,014 $t = 17,8^{\circ}$ C.:

$$\begin{array}{l} \text{Pt} | \text{HCl} | \text{S} = 0,5142 \pm 0,0007 \\ \leftarrow \\ \text{S} | \text{HCl} | \text{Zn} = 0,5355 \pm 0,0030 \\ \leftarrow \\ \text{Pt} | \text{HCl} | \text{Zn} = \overset{\text{ber.}}{1,0497} \quad \overset{\text{beob.}}{1,0429} \quad \text{nahm von 1,0305} \\ \leftarrow \end{array}$$

bis zu diesem Werth zu, welchen es länger behielt.

3) In KCN vom spec. Gew. 1,163 $t = 17,7^{\circ}$ C.:

$$\begin{array}{l} \text{Pt} | \text{KCN} | \text{S} = 0,0361 \text{ (unruhige Einstellung)} \\ \leftarrow \\ \text{S} | \text{KCN} | \text{Zn} = 0,7810 \pm 0,0105 \\ \leftarrow \\ \text{Pt} | \text{KCN} | \text{Zn} = \overset{\text{ber.}}{0,8171} \quad \overset{\text{beob.}}{0,8110} \text{ (sofort nach dem)} \\ \leftarrow \end{array}$$

Zusammensetzen 0,7765; nach 10 Minuten 0,8110, es schwankt um diesen Werth.)

Diese Elemente verdanken ihre Inconstanz nur dem Zink. Ein Herausnehmen und Wiedereinsetzen desselben bringt grosse Aenderungen. Machte man dieselbe Manipulation mit dem Platinblech, so erhielt man stets genau die eben vorher abgelesene Einstellung wieder. (Das Element blieb stets wegen des grossen Widerstandes im Capillarelektrometer so gut, wie geöffnet.)

Platin (ausgeglühtes Blech) und Kohle (aus einem oft gebrauchten Chromsäureelement).

Electromotorische Kraft des Vergleich-Daniell gleich 1,075 Volt.

1) In HNO_3 vom spec. Gew. 1,0595 $t = 17,7^{\circ}$ C.

Ein mit seinem Rande kurz unter der Oberfläche der Säure befindliches kleines Bechergläschen nahm die abfliessende Quecksilbermasse auf. Vorkehrungen zur Entfernung des in Lösung gehenden Quecksilbers sind schwer zu treffen, schnelle Beobachtung daher unerlässlich.

$$\begin{array}{l} \text{C} | \text{HNO}_3 | \text{S} = 1,2446 \pm 0,0017 \\ \leftarrow \\ \text{S} | \text{HNO}_3 | \text{Pt} = 0,8790 \pm 0,0019 \\ \rightarrow \\ \text{C} | \text{HNO}_3 | \text{Pt} = \overset{\text{ber.}}{0,3656} \quad \overset{\text{beob.}}{0,3569} \\ \leftarrow \end{array}$$

2) In HNO_3 vom spec. Gew. 1,125 $t = 18,7^\circ \text{C.}$:

$$\text{Pt} | \text{HNO}_3 | \text{S} = \text{sofort} = 1,1845$$

nimmt erst zu bis 1,2505 und wieder ab; nach $\frac{1}{2}$ Stde. 1,1946.

$$\text{S} | \text{HNO}_3 | \text{C} = 1,3626 \pm 0,0005 \text{ bleibt constant.}$$

$$\text{Pt} | \text{HNO}_3 | \text{C} \text{ sofort nach dem Eintauchen } 0,3841,$$

nimmt schnell ab; nach etwa 15 Min. = 0,1474.

Gegenüber der grossen Inconstanz der electromotorischen Kraft am Platin veränderte sich diejenige an der Kohle wenig.

Wir bringen statt des Platins ein zersetzbares Metall in die Salpetersäure.

Kohle und Zink (amalg.).

1) In Salpetersäure vom spec. Gew. 1,0595 $t = 17,7^\circ \text{C.}$:

$$\text{Zn} | \text{HNO}_3 | \text{S} = 0,4316 \pm 0,0026$$

$$\text{S} | \text{HNO}_3 | \text{C} \text{ nimmt langsam zu bis } 1,2200,$$

dieser Werth scheint länger beibehalten zu werden.

$$\text{Zn} | \text{HNO}_3 | \text{C} = 1,6543 \text{ schwankt.}$$

2) In Schwefelsäurelösung von Kaliumdichromat (1 Volumth. H_2SO_4 : 10 Volumth. H_2O mit dem Salz gesättigt).

Hier, wie in den vorigen, das Quecksilber angreifenden Säuren, befindet sich ebenfalls das Auffanggefäss unter dem Strahl.

$$\text{Zn} | \text{Kal-dichr.} | \text{C} = 1,7772 \pm 0,0059$$

$$\text{Zn} | \text{Kal-dichr.} | \text{S} = 1,3264 \pm 0,0031$$

$$\text{S} | \text{Kal-dichr.} | \text{C} = 0,4726 \pm 0,0006$$

$$\text{Zn} | \text{Kal-dichr.} | \text{C} = 1,8146 \pm 0,0010$$

das Mittel ist 1,7959, ber. 1,7990.

Zur Messung der electromotorischen Kraft zweier Flüssigkeiten haben Bichat und Blondlot¹⁾ eine einwandfreie (capillarelectrometrische) Methode benutzt. Dieselbe gibt indessen nur sehr rohe Werthe und ist nur für solche Flüssigkeiten brauchbar, in welchen mit dem Capillarelectrometer die electromotorische Kraft des Maximum der Oberflächenspannung zu bestimmen ist.

1) Bichat u. Blondlot, Compt. rend. 100. p. 791. 1885.

Unsere Electrode gestattet, diese electromotorische Kraft für zwei beliebige Flüssigkeiten mit erheblicher Genauigkeit zu bestimmen, und zwar ungetrübt durch irgend welche Contactpotentialdifferenzen zwischen Metallen. Wir brauchen nur zwei Strahlelectroden je über eine der in Berührung befindlichen Flüssigkeiten zu setzen, und ihre Potentialdifferenz zu bestimmen.

Wir stellen die eine Electrode S_1 (Fig. 4) fest auf, die Flüssigkeit F_1 auf einem Horizont H_1 darunter, die zweite Elec-

Fig. 4.

trode S_2 auf einen zweiten Horizont H_2 über die Flüssigkeit F_2 , welche sich ebenfalls auf dem Horizont H_1 befindet. Beide Flüssigkeiten, wie die Electroden, sind isolirt durch Ebonit e .

Zum Justiren lassen wir zunächst S_2 ganz in F_2 tauchen und justiren (mit Hülfe des Capillarelektrometers) S_1 , sodass der Zerreisspunkt des Strahles mit der Oberfläche von F_1 zusammenfällt. Dann heben wir S_2 langsam bis

zur richtigen Stellung, was ebenfalls am besten mit Hülfe des Capillarelektrometers zu beurtheilen ist. (Man muss sich nur vorher überlegen, ob man auf ein Minimum oder Maximum des Ausschlages im Electrometer einzustellen hat. Der Quecksilberstrahl wird ja in allen bisher untersuchten Electrolyten bis auf KCN beim zu weiten Eintauchen positiv.)

Diese Beobachtungen erfordern die äusserste Ruhe bei der Strahlen.

Zunächst lassen wir die beiden Strahlen in denselben Electrolyten fließen und zwar verdünnte Schwefelsäure. Taucht S_2 noch ganz ein und ist S_1 richtig justirt, so erweist sich S_2 positiv gegen S_1 (um den Betrag der Ladung seines Strahles). Mit dem Heben von S_2 wird der Ausschlag kleiner und ist Null, wenn S_2 richtig einsteht. Nur, wenn dann der Electrometermeniscus einige Zeit ruhig auf seiner Nulllage bleibt, sind die Strahlen und die Ruhe des Beobachtungsraumes für die folgenden Messungen geeignet. Ich habe mich von der Möglichkeit der Herstellung dieser Ruhe für mehrere Electrolyten (ZnSO_4 , CuSO_4) überzeugt. Stehen beide Electroden richtig ein, so genügt ein sehr geringes Drehen an der Schraube eines der zwei Horizonte, um Schwankungen herbeizuführen. Immer wird der weiter eintauchende Strahl positiv gegen den richtig justirten.

Wir unternehmen die Zerlegung des Daniell'schen Elementes, bestehend aus den zum Aichungsdaniell benutzten Materialien, nämlich: ausgeglühtem und blank geschmirgeltem Kupferblech, Kupfersulfat vom spec. Gew. 1,184 bei 18°C ., Zinksulfat vom spec. Gew. 1,417 bei 18°C . und einer amalgamirten Zinkstange. Das in einem Thoncylinder befindliche Kupfersulfat steht in der Zinksulfatlösung. (Im Aichungsdaniell lagern beide Flüssigkeiten ohne Thonwand übereinander.)

Die gewonnenen Daten sind: Das Aichungsdaniell = 1,076 Volt.

$\text{ZnSO}_4 \mid \text{CuSO}_4$	= 0,4313 $\pm$ 0,0037
$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{S}$	= 0,5382 $\pm$ 0,0005
$\text{S} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$	= 0,0194 $\pm$ 0,0050
$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$	ber. 0,9889 beob. 0,9823

Wir bemerken, dass sich die Vertheilung der electromotorischen Kräfte stark infolge der Diffusion der Lösungen in einander mit der Zeit ändert. Ein zweiter Versuch mit einem lange zusammengesetzt gestandenen Element, dessen Zinksulfat merklich mit Kupfersulfat gemischt und übrigen auch etwas weniger concentrirt war, ergibt:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{ZnSO}_4 | \text{CuSO}_4 & \xrightarrow{\quad} & = 0,3148 \pm 0,0141 \\
 \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{S} & \xrightarrow{\quad} & = 0,6635 \pm 0,0140 \\
 \text{S} | \text{CuSO}_4 | \text{Cu} & \xrightarrow{\quad} & = 0,0189 \pm 0,0025 \\
 \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{CuSO}_4 | \text{Cu} & \xrightarrow{\quad} & = \begin{array}{cc} \text{ber.} & \text{beob.} \\ 0,9972 & 0,9926 \end{array}
 \end{array}$$

Der erste Versuch wurde in früher Morgenstunde bei grosser Ruhe des Beobachtungsraumes angestellt; der letztere nicht. Er trägt deutlich die Spuren der Erschütterungen, unter welchen er nur mit grosser Mühe bewerkstelligt wurde.

Erschweren Erschütterungen schon die immerhin schwierige Beobachtung mit einem Strahle, so machen sie die ruhige Einstellung zweier Strahlen vollends fast unmöglich. Da ich mir die nöthige Ruhe des Raumes nur ausnahmsweise verschaffen konnte, verliess ich die Versuche nach dieser Methode und wandte mich zu der folgenden.

Der Versuch:

$$\text{M} | \text{F}_1 | \text{F}_2 | \text{S} = \text{M} | \text{F}_1 + \text{F}_1 | \text{F}_2 + \text{Hg} | \text{M},$$

combinirt mit demjenigen:

$$\text{M} | \text{F}_1 | \text{S} = \text{M} | \text{F}_1 + \text{Hg} | \text{M},$$

gibt die electromotorische Kraft $\text{F}_1 | \text{F}_2$ (ebenfalls ungetrübt durch Metallpotentialdifferenzen).

Nach diesem Schema haben wir das Daniell zum zweiten Male untersucht. Wir gewinnen die Kraft zwischen den Flüssigkeiten zweimal durch voneinander unabhängige Beobachtungen, wenn wir für M einmal das Cu, und zum anderen das Zn wählen. Die schnelle Diffusion der Lösungen wurde dadurch verhindert, dass jede Lösung ihren eigenen Napf erhielt. Sie standen durch einen mit der gleichen Zinksulfatlösung gefüllten Heber in Verbindung, der gegen das Kupfersulfat durch ein Stück Thierblase geschlossen war (Fig. 4). Das Zinksulfat war durch Kochen mit Baryumcarbonat neutralisirt und zum specifischen Gewicht 1,456 bei 16,9° C. concentrirt. Spec. Gew. der Kupfersulfatlösung = 1,167 bei 16,5° C. Das Aichungsdaniell betrug 1,075 Volt.

Schaltung des Versuches	Sofort nach der Zusammensetzung	Nach 1 Stunde
$\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4 \text{S}$	$0,9695 \pm 0,0013$	$0,9818 \pm 0,0040$
$\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{S}$	$0,5187 \pm 0,0003$	$0,5194 \pm 0,0005$
also: $\text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4$	0,4508	0,4624
$\text{S} \text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$	$0,4873 \pm 0,0003$	$0,4870 \pm 0,0009$
$\text{S} \text{CuSO}_4 \text{Cu}$	$0,0375 \pm 0,0038$ schwankt	$0,0196 \pm 0,0048$
also: $\text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4$	0,4493	0,4674

Die Kraft des zusammengesetzten Elementes fand sich gleich $1,0046 \pm 0,0_3 1$.

Wenn der Strahl in concentrirter Zinksulfatlösung stand, wurden stets sehr ruhige Einstellungen erhalten.¹⁾ Der Strahl war nicht so empfindlich gegen geringes Heben der Flüssigkeitsoberfläche und zeigte erst bei weiterem Eintauchen eine Ladung an. Anders in Kupfersulfatlösung. Hier machte nur ein äusserst ruhiger Strahl die genaue Einstellung auf den Zerreisepunkt möglich. Tauchte er um ein Geringes tiefer ein, so zuckte der Electrometermeniscus sofort um ein Beträchtliches aus seiner vorherigen Ruhelage. Die Kraft $\text{Cu} | \text{CuSO}_4$ hat nur einen geringen positiven (das Kupfer) Werth. Tauchte der Strahl ein wenig zu tief oder gar ganz ein, so bewegte sich der Electrometermeniscus auf der andern Seite von seiner Ruhelage und zeigte eine Umkehrung der Richtung der Kraft an. Die Electrode nimmt nämlich ganz eingetaucht bereits ein positiveres Potential dem Kupfersulfat gegenüber an, als das Kupfer in demselben hat. Ich bestimmte die electromotorische Kraft $\text{Hg} | \text{CuSO}_4$ (spec. Gew. = 1,185 $t = 17$) mit einer sehr kurz- und feinstrahligen Electrode zu 0,2610 Dan., wenn der Zerreisepunkt in die Oberfläche fiel, und zu 0,2174, wenn die Spitze ganz eintauchte. Also nahm der ganz eingetauchte Strahl die Ladung 0,0436 Daniell an. Andererseits ist der oben für $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{S}$ ge-

1) Ueberhaupt in zähflüssigeren Lösungen (concentrirte Schwefelsäure, Cyankalium), welche die Constanz des Strahles zu begünstigen scheinen.

gebene Werth 0,0375 Dan. einer der grössten, welche ich überhaupt hierfür bei verschiedenen Beschaffenheiten der Lösung fand. Eine gewöhnliche Tropfelectrode, in bisher üblicher Weise gehandhabt, wird so unter Umständen eine Kraft als negativ erscheinen lassen, welche in Wirklichkeit einen kleinen positiven Werth hat.

Die electromotorische Kraft $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{S}$ sinkt mit steigender Concentration der Lösung:

Spec. Gew. ρ	$\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{S}$
1,417	
17,7	0,5382
sorgfältig neutra- lisirt { 1,4350	0,5210
17,8	
1,456	0,5190
16,9	

In der Lösung vom spec. Gew. 1,4350 wurde mit einem amalgamirten, aber blank geschabten Stabe von reinem Zink der Werth 0,5044 gefunden.¹⁾ Die Kraft $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{S}$ steigt, wenn im Daniell Kupfersulfat in das Zinksulfat hineindiffundirt ist. Zugleich nimmt dann die Kraft $\text{ZnSO}_4 | \text{CuSO}_4$ ab. Die Gesamtkraft des Daniell steigt dabei etwas, wie bekannt.

Auf dieselbe Weise untersuchte ich schliesslich eine Kette:

welche ihre electromotorische Kraft nur der verschiedenen Concentration ihrer chemisch gleichen Flüssigkeiten verdankt.

Die Flüssigkeiten befanden sich, wie beim letzten Daniell, in getrennten, heberförmig communicirenden Gefässen. Der Heber enthielt von der einen Lösung, diese war durch ein Stück Thierblase von der anderen getrennt. Das unten in

1) Nach Pellat, Ann. de chim. et de phys. 19. p. 565. 1890, wäre anzunehmen: $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 = 0$ und $\text{Hg} | \text{Zn} = 0,5044$, analog für $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{S}$. Pellat findet auf andere Weise den Werth 0,49 Dan. für $\text{Hg} | \text{Zn amalg.}$, Compt. rend. 104. p. 1099. 1887.

den Näpfen liegende Quecksilber war durch Platindrähte abgeleitet, welche umschmolzene Glasröhrchen vom Electrolyten isolirten.

Ich erhielt im Anfange keine regelmässigen Resultate. Die Richtung der electromotorischen Kraft zwischen den Lösungen war zwar stets von der concentrirteren zur verdünnten, doch wichen die numerischen Beträge oft recht erheblich voneinander ab, je nachdem ich den nacheinander über den zwei Lösungen fliessenden Strahl mit der einen oder anderen Quecksilberoberfläche verglich. Sie veränderten sich ferner mit der Zeit, ebenso, wie die Gesamtkraft der Kette, welche sehr schwankte, manchmal (bei geringeren Concentrationsunterschieden der Lösungen) sogar ihr Zeichen wechselte. Ich vermurthe, dass in den ruhig stehenden Näpfen die an das Quecksilber grenzende Lösungsschicht mit der Zeit bedeutend concentrirter wurde, als an der Oberfläche, und dass dieser Umstand die Unregelmässigkeiten verschuldete. Denn, als jeder Napf mit einem geeigneten Rührer versehen wurde, der vor der Einstellung gehörig in Thätigkeit gesetzt ward, verringerten sich die Abweichungen beträchtlich. Vielleicht mögen auch die vom Strahl zu den unteren Quecksilbermassen gelangenden zahlreichen Tropfen geringe Störungen¹⁾ verursacht haben; doch vermag ich diesen Umstand nicht sicher zu entscheiden. Bei den früheren Versuchen mit den Säurelösungen und Quecksilber konnte jedenfalls kein Unterschied gefunden werden, ob das herabfliessende Quecksilber durch ein kleines ganz eintauchendes Näpfchen vom unteren Quecksilber getrennt gehalten wurde oder nicht.²⁾ Unter den drei im Folgenden angegebenen Messungsreihen zeigt die erste die bemerkten Unregelmässigkeiten; die Lösungen hatten 2 Stunden vor dem Versuch ohne erhebliche Erschütterung gestanden, und erlitten während desselben eine solche nur, soweit sie das Auf- und Abschrauben des Hori-

1) Vgl. W. Ostwald, l. c. p. 590.

2) Soweit ich sehe, können diese Tropfen nur dann stören, wenn sie, unten angekommen, noch nicht die dem Hg in dem betreffenden Electrolyten eigene Ladung angenommen haben. Dies wird einmal von der Fallstrecke im Electrolyten, vor Allem aber von der Ladungsgeschwindigkeit des Hg in ihm abhängen.

Das Analogon der Strahlelectrode für feste Metalle wäre ein Metallrad mit scharfem Rande, welches so justirt ist, dass sein Rand die Oberfläche des Electrolyten eben streift, und dann mit solcher Geschwindigkeit rotirt, dass jedes Randtheilchen nur so kurze Zeit mit dem Electrolyten in Berührung ist, dass es sich in dieser Zeit noch nicht mit einer Doppelschicht versieht. Die Ausführung scheitert daran, dass jedes Metalltheilchen immer vor dem Eintauchen längere Zeit mit der feuchten Luft in Berührung ist, und besonders daran, dass es, einmal eingetaucht, benetzt bleibt und also Gelegenheit erhält, sich mit einer Doppelschicht zu versehen, welche beim nächsten Eintauchen zur Geltung kommt. Indessen ist es möglich, den Anfang der zu erwartenden Erscheinung genau, wie bei einer schlechten Tropfelectrode, zu sehen. Ein rotirendes Platinrädchen verhielt sich negativ gegen dasjenige Stück Platinblech, aus dem es geschnitten war, und zwar in Lösungen von H_2SO_4 , HCl und ZnSO_4 . Ein rotirendes Zinkrädchen verhielt sich positiv gegen Zinkblech auf demselben Stück in Lösungen von H_2SO_4 und ZnSO_4 .

Die Rädchen befanden sich auf der Drehaxe eines zu optischen Zwecken dienenden metallenen Uhrwerkes. Letzteres war sorgfältig isolirt.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Da die bisher üblichen Tropfelectroden eine Ladung der Electrode gegen den Electrolyten durch noch so reichlichen Tropfenabfall nicht zu annulliren vermögen, wird die Einrichtung so getroffen, dass es gar nicht erst zu einer Ladung der Electrode kommen kann. Dazu dient ein schnell fließender feiner Quecksilberstrahl, welcher mit derjenigen Stelle die Oberfläche der Flüssigkeit durchdringt, an welcher er sich in von einander getrennte Tropfen auflöst. Diese Electrode ist mit keiner Potentialdifferenz gegen den Electrolyten behaftet.

2. Beweis: Die electromotorische Kraft zwischen dieser Electrode und ruhendem Quecksilber, welches mit demselben Electrolyten in Berührung ist, findet sich:

a) von einer bestimmten Geschwindigkeit des Fließens an constant, und zwar unabhängig:

α) von der Strahlgeschwindigkeit,

β) von den Eigenthümlichkeiten der benutzten Electrode.

b) als genau diejenige, welche das Capillarelectrometer als die electromotorische Kraft zwischen dem Electrolyten und dem unteren Quecksilber angibt.

3. Einige Beispiele zeigen die Anwendbarkeit dieser Electrode zur Bestimmung der electromotorischen Kraft:

a) Metall | Electrolyt + Quecksilber | Metall (die letztere Metallcontactpotentialdifferenz ist nicht eliminirbar, ausser für Quecksilber),

b) zwischen zwei verschiedenen Electrolyten:

α) durch eine Messung mit zwei Electroden,

β) durch zwei Messungen mit einer Electrode.

Münster, den 18. Juni 1890.