5. Ueber die Vorgänge im Capillarelectrometer; von U. Behn.

1. Hr. Warburg¹⁾ hat bewiesen, dass von lufthaltigen Electrolyten Hg gelöst wird, und dass andererseits Zusatz von Hg-Salz die Oberflächenspannung des Hg-Meniskus im ursprünglich Hg-salzfreen Electrolyten vermindert. Auf Grund dieser beiden Erfahrungsthatfachen erklärt die Leitungsstromtheorie²⁾ der electrischen Polarisation im speciellen die Vorgänge im Capillarelectrometer bis zum Maximum der Oberflächenspannung in folgender Weise:

Im unpolarisirten Electrometer befindet sich auf beiden Hg-Menisken eine Hg-salzhaltige Schicht nach Maassgabe des im Electrolyten gelösten atmosphärischen Sauerstoffes.

Durch kathodische Polarisation wird die Concentration der Hg-Salzlösung am kleinen Meniskus electrolytisch vermindert, was eine Zunahme der Oberflächenspannung des Hg zur Folge hat. Das Maximum derselben wird erreicht, wenn alles Hg-Salz an dem Meniskus gefällt ist. Da selbst in den Grenzsichten die H-Ionen die Hg-Ionen an Zahl weit übertreffen, so hat man anzunehmen, dass die Reduction des Hg-Salzes der Hauptsache nach secundär durch nascirenden H stattfindet.

2. Es entsteht nun hier die Frage, ob sich diese Fällung nachweisen lässt, und dann, ob ebensoviel Hg gefällt wird, als man nach der zur Polarisation verwandten Strommenge erwarten sollte, oder ob nur ein Theil der letzteren hierzu dient.

3. Die Thatfache, dass sich der zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirte Hg-Meniskus im Capillarelectrometer von dem unpolarisirten dadurch unterscheidet, dass sich jener unter Hg-salzfreen (oder wenigstens unter Hg-salzärmer), dieser aber unter Hg-salzhaltiger Flüssigkeit befindet, lässt sich

1) E. Warburg, Wied. Ann. **38**. p. 321. 1889.

2) E. Warburg, Wied. Ann. **38**. p. 321. 1889 und **41**. p. 1. 1890; ferner: G. Meyer, Wied. Ann. **45**. p. 508. 1892; **53**. p. 845. 1894; **55**. p. 680. 1895.

folgendermaassen verificiren. Zwei Hg-Menisken, von so verschiedener Grösse, dass sie den Verhältnissen im Capillarelectrometer einigermaassen entsprechen, befinden sich in zwei durch einen Heber verbundenen Gefässen unter H_2SO_4 , der etwas H_2S -Wasser zugefügt ist. Sich selbst überlassen, bedecken sich beide im Verlauf von einigen Stunden mit einer braunschwarzen Schicht von HgS. Hält man dagegen durch eine electromotorische Kraft von passender Grösse den kleinen Meniskus auf dem Maximum der Oberflächenspannung, so bleibt derselbe beliebig lange (24 Stunden) blank, während der andere schon in kürzester Zeit sich mit einer sehr starken HgS-Schicht überdeckt.

4. Schwieriger ist die Frage zu beantworten, einem wie grossen Bruchtheile des aufgewandten Stromes die electrolytisch gefällte Hg-Menge entspricht.

Schickt man durch eine electrolytische Zelle Hg, H_2SO_4 , Hg¹⁾ den Strom einer electromotorischen Kraft, die kleiner ist als das Polarisationsmaximum dieser Combination, so wird derselbe zuerst sehr schnell, dann langsamer abnehmen. Bei 0,4 Volt und einer mit H_2SO_4 vom specifischen Gewichte 1,05 gefüllten Zelle von ca. 140 Ω Widerstand mit Hg-Electroden von 50 cm² Oberfläche²⁾ ist der Verlauf der Stromintensität etwa folgender:

	0'	0''	0,00286 Amp. (berechnet)
Erste Beobacht.:	>		0,00180
	0'	45''	0,00084
	1		0,00066
	4		0,00030
	8		0,00021
1 St.			0,00011
3 St.			0,00006
12 St.			0,00004

Wir begegnen hier einer Schwierigkeit, welche es bis jetzt unmöglich machte, die Leitungsstromtheorie für die verschiedenen Fälle galvanischer Polarisation im einzelnen durchzuführen. Dafür fehlt nämlich die Grundlage, solange es nicht

1) Genauer müsste man schreiben: Hg, Hg-Salz + H_2SO_4 , H_2SO_4 , H_2SO_4 + Hg-Salz, Hg.

2) d. h. unter etwa denselben Bedingungen, unter denen die weiter unten beschriebenen Versuche ausgeführt wurden.

möglich ist, die Zersetzungsproducte, welche nach dieser Theorie die Polarisation verursachen, mit Sicherheit anzugeben.

Es giebt nun einen naheliegenden Weg, diese Schwierigkeit zu heben. Spült man nämlich durch Bewegung des Electrolyten die Zersetzungsproducte hinweg, welche unter dem Einfluss irgend einer bestimmten, unter dem Polarisationsmaximum liegenden electromotorischen Kraft sich bilden, so werden diese Producte unter der Wirkung dieser Kraft immer aufs neue sich bilden, können so in genügender Menge erhalten und alsdann durch die chemische Analyse bestimmt werden. Misst man dabei die Stromstärke, so ist eine quantitative Controlle auf Grund des Faraday'schen Gesetzes möglich.

Wenn wir dies Verfahren, den Electrolyten während der Electrolyse zu rühren, nun in unserem Falle anwenden, so erreichen wir hier nebenbei noch den Vortheil, mit den Bedingungen des Experiments den Vorgängen im Capillarelectrometer näher zu kommen, da ja dort die Stromdichte offenbar viel grösser ist als der Mittelwerth derselben in obigem Beispiel. In der That gelang es durch fortgesetztes Rühren den polarisirenden Strom in grösserer Intensität zu erhalten. Allerdings zeigt der Versuch, dass es durchaus nicht möglich ist, selbst wenn sehr schnell gerührt wird, die Polarisation auf 0 oder auch nur auf einen zu vernachlässigenden Rest herabzusetzen.¹⁾ Es scheint, als ob selbst dann die äusserste Schicht des Electrolyten relativ zur äussersten Schicht des Hg annähernd ruhe.²⁾ Wenigstens lehrt der Augenschein, dass es sehr schwer ist, kleine Partikelchen, z. B. ganz kleine Krystalle von einer Hg-Oberfläche abzuspielen.

Es musste ferner eben des Rührens wegen in unserem Falle dem Electrolyten durch seine ganze Masse hindurch die Zusammensetzung gegeben werden, die die Grenzschichten über den Hg-Menisken haben, wenn sich dieselben in Ruhe befinden, d. h. der H_2SO_4 musste eine lösliche Hg-Verbindung zugesetzt werden.

1) Es gelang höchstens den Strom auf $\frac{2}{5}$ der Intensität, die er haben würde, wenn gar keine Polarisation statt hätte, dauernd zu erhalten.

2) Aehnliches findet ja statt bei der Reibung zwischen flüssigen und festen Körpern.

5. Um nun mit dem Experiment den Fall des Capillarelectrometers möglichst nachahmen zu können, musste zunächst entschieden werden, welches die sich über Hg in H_2SO_4 bildende Hg-Verbindung sei und wie gross ihre Concentration. Schüttelversuche mit H_2SO_4 und Hg gaben hierüber Aufschluss. Denn beim Schütteln thut man eben gar nichts anderes, als dass man möglichst jedes Theilchen der Säure mit der Hg-Oberfläche in Berührung bringt. Es muss also hierbei dieselbe Hg-Verbindung entstehen, und es kann ihre Concentration, die man durch Schütteln durch die ganze Flüssigkeit hin erzielt, nicht wohl wesentlich grösser sein als die, die in der äussersten Grenzschicht unmittelbar an einem ruhenden Hg-Meniskus statt hat.

Es zeigte sich nun, dass es, wenn man das Schütteln einige Tage andauern lässt, gelingt die H_2SO_4 mit Hg-Salz zu sättigen, und überdies eine erhebliche Menge auskrystallisirten Salzes zu erhalten. Dieses ist, wenn der Versuch im Dunklen geschieht, weiss, wird aber am Tageslicht und bei höheren Temperaturen (110°) schnell grau und schliesslich fast schwarz.

Die Schüttelversuche lehrten nun folgendes: Die Hg-Verbindung, die in Lösung geht und die Hr. Warburg¹⁾ seiner Zeit allgemein mit Hg, SO_4 bezeichnete, ist, soweit sie sich nicht nachträglich zersetzt hat, ein schwefelsaures Oxydulsalz.²⁾ Seine Bildung wird beschleunigt, wenn die H_2SO_4 viel O_2 gelöst enthält³⁾; dieses wird dabei verbraucht. Der Vorgang ist also offenbar folgender:

Bei der Zersetzung, zu der übrigens nur das auskrystallisirte Salz (nicht die Lösung desselben) neigt, bildet sich HgSO_4 , es wird also wohl Hg abgeschieden.

6. Die eigentlichen Versuche wurden folgendermaassen angestellt: Zwei Bechergläser von 15 cm Höhe und 8 cm Durchmesser (vgl. Fig. auf nächster Seite) waren durch einen Heber verbunden, in welchem eine Thonplatte (t) eingekittet war, um

1) Warburg, Wied. Ann. 38. p. 321. 1889.

2) Es giebt mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ den feinen weissen Niederschlag; mit HCl versetzt HgCl und das Filtrat hiervon enthält nur noch Spuren von Hg (Probe gegen H_2S).

3) Warburg, In einem Fall z. B. 0,5 g nach Stägigem Schütteln.

Strömungen von einem Gefäss ins andere zu verhindern. Diese Vorsichtsmaassregel war — wie Vorversuche zeigten — nothwendig und zwar wohl hauptsächlich deswegen, weil der Motor, der die Rührer (*r*) trieb, trotz eines Centrifugalregulators, nicht ganz regelmässig lief. Ausserdem vereinfachte sie die Füllung der Gefässe, da die genaue Einstellung beider Niveaux auf gleiche Höhe nun nicht mehr erforderlich war.

Der Inhalt der durch diese beiden Bechergläser gebildeten electrolytischen Zelle bestand bei den ersten sechs Versuchen aus der Combination

bei weiteren drei aus

(die Säure immer vom specifischen Gewicht: 1,05). Bei ersteren konnte, ausser der Messung des auf der Kathodenseite gefällten

Hg — dem eigentlichen Zweck der Versuche — auch die auf der Anodenseite gelöste Hg-Menge bestimmt werden. Bei den letzten drei Versuchen war das nicht möglich, da es hier bald zur Ausscheidung von Hg_2SO_4 über der Anode kam²⁾ und es nicht gelang die kleinen Krystalle, sei es mechanisch, sei es chemisch

von der Hg-Oberfläche zu trennen. Uebrigens ist dieser Unterschied für die Vorgänge an der Kathode ja ohne Einfluss. Die Concentration der H_2SO_4 war etwas schwächer, als von Hrn. Lippmann angegeben, gewählt. Beim specifischen Gewicht 1,05 konnte die während des Versuches von der H_2SO_4 spontan gelöste Hg-Menge vernachlässigt werden.

1) Die chemischen Symbole sollen hier und im Folgenden nicht bestimmte Mengen bezeichnen. Die Säure wurde ganz oder nahezu mit Salz gesättigt (vgl. Tabelle).

2) 1 l H_2SO_4 (specifisches Gewicht: 1,05) löst nur 0,54 g Hg_2SO_4 bei Zimmertemperatur.

Im Stromkreis befanden sich ausser der Zelle zwei Silvervoltameter und ein Galvanometer; letzteres wurde, da die Stromstärke naturgemäss sehr schwankte, nur zur Controlle guter Contacte etc. benutzt. Die verwendete electromotorische Kraft war $\frac{1}{11} \cdot 4,1 = 0,37$ V.; hierzu kommt die electromotorische Kraft von Pt, AgNO_3 , $\text{Ag}^1) = 0,07$ V. zweimal und bei Beginn der meisten Versuche die der Combination Hg , H_2SO_4 gesättigt mit Hg_2SO_4 , H_2SO_4 am Meniskus spontan gebildetes Hg_2SO_4 (durch das Rühren verdünnt), $\text{Hg} = 0,05$ etwa; also 0,5 bis 0,6 V. Es war demnach die electromotorische Kraft geringer als die dem Maximum der Oberflächenspannung entsprechende Polarisation im Capillarelectrometer, welche ja für die gewählte Concentration der H_2SO_4 etwa 0,8 V. beträgt.

Die Versuchsdauer wurde so bemessen, dass im Kathodengefässe etwa die Hälfte der ursprünglich (0,195 – 0,264 g in 500 cm^3) vorhandenen Hg_2SO_4 -Menge electrolytisch gefällt wurde: sie variirte zwischen 8 und 14 Stunden. Die Rührer bestanden aus verticalen, zweimal rechtwinkelig gebogenen Glasstäben, die mit ihren Enden eben noch in das Hg eintauchten. Ihre Geschwindigkeit wurde so gross gewählt, wie möglich war, ohne dass das Hg sich in Tropfen trennte, ca. $\frac{5}{4}$ Umdrehungen pro Secunde.

7. Da sich Hg_2SO_4 nur sehr langsam in H_2SO_4 vom specifischen Gewicht 1,05 löst, so erforderte die Herstellung der Lösungen trotz Rührens und gelinder Erwärmung etwa 2 Tage. Es wurde dann der Gehalt der so erhaltenen (und nach dem Erkalten filtrirten) Lösung durch Fällungsanalyse mittels H_2S ermittelt; ebenso nach Beendigung jedes Versuches das Resultat der Electrolyse. So ergab z. B. die Analyse für die in Versuch 1 der folgenden Tabelle benutzte Kathodenlösung 184, 181, 187; im Mittel 184 mg Hg in 500 cm^3 ; die in Versuch 2 benutzte 203, 226, 214, 210; im Mittel 213 mg Hg (= 264 mg Hg_2SO_4). Diese Lösung war gesättigt, ihr Gehalt selbst mag also geschwankt haben.

Schwefelwasserstoff fällt bekanntlich die Merkurisalze als HgS ; bei Merkurosalzen aber, um die es sich hier handelt, entsteht nicht, wie man erwarten sollte, Hg_2S (die Verbindung

1) Wahrscheinlich nur bei Beginn der Versuche.

hat man erst kürzlich herzustellen gelernt), sondern nach Angabe der chemischen Handbücher ein Gemisch von HgS und Hg . Doch entspricht die Zusammensetzung desselben, wenigstens wenn aus so verdünnten Lösungen gefällt, keineswegs der Formel $\text{HgS} + \text{Hg}$, vielmehr ist die Menge an metallischem Hg , wie wiederholte Analysen ergaben, sehr gering. Es wurde daher der erhaltene Niederschlag als HgS in Rechnung gebracht. Er wurde in gehärteten Filtern aufgefangen und bei 110° getrocknet.¹⁾

8. Die Resultate der Versuche finden sich in folgender Tabelle; und zwar geben Columnen 2—5 die Concentrationen beider Lösungen vor und nach jedem Versuch.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr. des Ver- suchs.	mg Hg (als Hg_2SO_4)				Nach Ang. des Ag-Voltamet.		Hg, gefunden		
	Anodenlösung		Kathoden- lösung		mg		Anode (gelöst)	Kathode (gefällt)	
	Beginn	Schluss	Beginn	Schluss	Ag	Hg	mg	mg	v.Col. 7
1	0	—	184	122	37,0	68,6	—	62	91%
2	0	73	213	141	40,5	75,1	73	72	96
3	0	106	213	110	—	106 ²⁾	106	103	—
4	0	—	157	54	59,4	110,1	—	103	94
5	0	109	213	105	59,7	110,5	109	108	98
6	0	123	213	101	67,0	124,1	123	112	90
7	157	Krystalle	157	83	42,9	79,5	—	74	93
8	184		184	104	45,6	84,5	—	80	95
9	157		157	69	50,9	94,3	—	88	94

Mittel: 94%

Zunächst sieht man, dass die Werthe der Columnen 6 und 8 ungefähr im Verhältniss 108/200 (nicht 108/100) stehen, dass also das aus der Anode gelöste Hg als Oxydulsalz in Lösung geht, wie ja zu erwarten war. Es ist daher, um den

1) Die Untersuchung auf etwaiges im Niederschlag vorhandenes Hg geschah natürlich vor dem Trocknen, da bei 110° Hg schon ziemlich schnell verdampft.

2) Nach der Galvanometercurve, unsicher.

Vergleich zu erleichtern, sub 7 die dem Ag äquivalente Menge einwerthigen Hg's berechnet.

Die Uebereinstimmung zwischen Columne 7 und 8 ist, wie man sieht, ziemlich gut. Die Differenzen von 1—2 mg sind als Analysenverluste anzusehen, oder dadurch entstanden, dass die Berechnung des Niederschlages als HgS nicht genau richtig war. Beide Fehlerquellen wirken hier im gleichen Sinne.

Das wesentliche Resultat der Versuche findet sich in Columne 9 und 10. Wenn also Hr. Warburg früher gezeigt hat, dass zum wenigsten ein Theil der Polarisirung unterhalb des Maximums der Oberflächenspannung beim Capillarelectrometer auf Konzentrationsänderung an Hg-Salz zurückzuführen ist, so liefern die vorstehenden Versuche zunächst eine Bestätigung dieser Behauptung, und zeigen weiter, dass bei den speciellen Bedingungen derselben, d. h. bei H_2SO_4 vom specifischen Gewicht 1,05 und 0,5 V. Spannung dieser Theile etwa 94 Proc. ausmacht. Analysenverluste, nach den Differenzen von Columne 7 und 8 geschätzt, können höchstens 2 Proc. betragen haben; sie würden die Werthe sub 9 und 10 grösser machen als sie wirklich sind; andererseits würden diese Resultate durch die Ungenauigkeit, die in der Berechnung der Niederschläge als HgS liegen könnte, zu klein erscheinen. Immerhin sind die restirenden 6 Proc. wohl nicht als von Analysenfehlern herrührend anzusehen. Vermuthlich bestanden sie in Wasserstoff, der kein Hg fällt; ob dieser nun andere secundäre Reaktionen veranlasste, oder als solcher gelöst wurde, konnte nicht entschieden werden. Einige Male wurden geringe Mengen H_2O_2 mittels Titansäure nachgewiesen.

9. Unser specieller Fall giebt nun noch kein unbedingt zuverlässiges Bild von der Polarisirung im Capillarelectrometer, weil hier die Electrolyse wahrscheinlich mit grösserer Stromdichte beginnt.¹⁾ Aber dafür befindet sich bei Beginn des polarisirenden Stromes auch gesättigte Hg_2SO_4 -Lösung am Kathodenmeniskus, was während der Dauer unserer Versuche (vom ersten Moment abgesehen), eben weil die Wirkung der Rührer sich nur theilweise auf die äusserste Schicht des

1) Allgemein ist bei der Electrolyse von Salzlösungen bei grösseren Stromdichten eher eine Ausscheidung von H an der Kathode zu erwarten.

Electrolyten am Hg-Meniskus erstreckt, nicht der Fall war, wenn auch die Concentration in der übrigen Kathodenlösung nur langsam abnahm. Hat der polarisirende Strom die Polarisation zum Theil schon hervorgebracht, so nähern sich die Verhältnisse denen unseres Versuches. Die Concentration ist geringer, ebenso die Stromdichte, da die Gesamtspannung des Stromkreises abgenommen hat. Schliesslich wird bei ganz geringer Stromdichte der letzte Rest von Hg-Salz am Meniskus gefällt, sodass bei Erreichung des Maximums der Oberflächenspannung der Hg-Meniskus von Hg-salzfreen Electrolyten umgeben ist.

Streng bewiesen ist das allerdings auch durch den im Anfang beschriebenen Versuch, selbst mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Reaction von H_2S auf Hg-Salz nicht, da er nur qualitativer Natur war; jedoch zeigt derselbe, dass es mindestens angenähert der Fall sein muss.

Ich möchte daher hiervon ausgehend einige Bemerkungen machen auf Grund folgender Tabelle, die einer Arbeit des Hrn. Paschen¹⁾ entnommen ist.

Hg in H_2SO_4 .

Nr.	Spec. Gew. der H_2SO_4	e_m	e_E	A_0	A_m
2	1.00	0,78	1,2	32	42
4	1.17	0,83	0,9	31	43
6	1,21	0,89	0,9	30	43
8	1,52	1,1	0,8	27	42
10	1,85	> 1	0,3	23	—

Hierin bedeutet e_m die electromotorische Kraft des Maximums der Oberflächenspannung; e_E die des Beginns der Electrolyse²⁾; A_0 die natürliche Oberflächenspannung (Kurzschluss); A_m die des Maximums.

Betrachten wir, wie diese Grössen sich mit der Concen-

1) F. Paschen, Wied. Ann. **40**. p. 39. 1890. Es ist nur ein Auszug aus der dort befindlichen Tabelle; die Zahlen sind abgerundet, die letzte Columnne, die Vorgänge jenseits des Maximums betrifft, ganz weggelassen.

2) D. h.: plötzliches Anwachsen des Stromes und Abscheidung von H_2 .

tration ändern. Zunächst ist zu bemerken, dass A_m annähernd constant bleibt (was also bedeuten würde, dass die Oberflächenspannung des Hg von der Concentration der H_2SO_4 fast unabhängig ist). Anders die natürliche Oberflächenspannung; hier kommt zu dem etwaigen directen Einfluss der Concentration der H_2SO_4 , der, wie wir eben sahen, unerheblich ist, der der Concentration an Hg-Salz. Nun greift aber concentrirte H_2SO_4 Hg vielmehr an als verdünnte, und zweitens wächst auch die Löslichkeit des sich hierbei bildenden Hg_2SO_4 mit der Concentration der Säure. Zwei Umstände, die nothwendig zur Folge haben, dass die Concentration des Hg_2SO_4 am unpolarisirten Hg-Meniskus mit wachsender Concentration der H_2SO_4 steigt.

Dementsprechend zeigt die Tabelle, dass die natürliche Oberflächenspannung, A_0 , mit wachsender Concentration der Säure abnimmt.

Andererseits muss eine grössere äussere electromotorische Kraft dazu erforderlich sein, einem grösseren Concentrationsunterschied ¹⁾ an Hg-Salz das Gleichgewicht zu halten. In der That erschen wir aus der Tabelle, dass e_m mit wachsender Concentration der Säure zunimmt.

Es bleibt noch die Columnne für e_E zu erörtern; dass bei geringer Concentration der Säure die sichtbare Abscheidung von Gas erst hinter dem Maximum der Oberflächenspannung beginnt, steht in Uebereinstimmung mit dem Resultat der hier mitgetheilten Versuche (specifisches Gewicht 1,05). Bei dem specifischen Gewicht 1,2 etwa fällt der Werth für e_E mit e_m zusammen. Für noch grössere Concentrationen beginnt die Abscheidung von Gasblasen (H_2) sogar erheblich früher.²⁾ Hier wird also offenbar nur mehr ein kleinerer Theil des H zur Fällung von Hg und somit zur Beseitigung des Hg-Salzes verbraucht. Dies bildet nun natürlich einen weiteren Grund dafür, dass das so schon hier in grösserer Menge vorhandene Hg_2SO_4 sich viel länger hält. So erklärt es sich, dass man bei sehr starken Concentrationen der Säure das Maximum

1) Quantitativ ist ja allerdings nicht die Differenz, sondern das Verhältniss maassgebend.

2) Auch werden die Vorgänge hier scheinbar unregelmässig.

der Oberflächenspannung gar nicht mehr mit der Beobachtung erreicht.

10. Zum Schluss möchte ich noch einige Versuche erwähnen, die zwar ziemlich selbstverständlich sind, immerhin aber geeignet scheinen zur Bestätigung der Warburg'schen Leitungsstromtheorie beizutragen.

Es wurde nämlich die electromotorische Kraft der Combination

gemessen und zwar wurde auf jeder Seite einmal ruhendes, einmal tropfendes Hg¹⁾ als Electrode benutzt.

Die Resultate sind folgende:

1. Hg-Strahl in 1, Hg-Strahl in 2: 0,77 V.,
2. Hg-Strahl in 1, ruhendes Hg in 2: 0,77 V.,
3. Ruhendes Hg in 1, Hg-Strahl in 2: 0,06 V.²⁾,
4. Ruhendes Hg in 1, ruhendes Hg in 2: 0,05 V.

Man sieht: ob die Electrode in der Hg₂SO₄-haltigen Säure ein Hg-Strahl oder ruhendes Hg ist, ist auf die Potentialdifferenz ohne Einfluss. In der reinen H₂SO₄ dagegen bedeckt nur das ruhende Hg eine Hg₂SO₄-haltige Schicht, deshalb ergab sich in Versuch 1 und 2 die Potentialdifferenz des Maximums der Oberflächenspannung, in 3 und 4 aber eine sehr geringe. Rührte man in letzteren beiden Fällen die Lösung 1, so (war eben die Bezeichnung „ruhendes Hg“ nicht mehr erfüllt und) nahm die electromotorische Kraft sogleich zu; hätte man dieselbe dagegen gegen Temperaturdifferenzen und somit vor Strömungen geschützt, so würde die electromotorische Kraft wahrscheinlich noch kleiner ausgefallen sein.

Wie man übrigens die Wirkung des Rührens vom Standpunkt der Ladungsstromtheorie erklären könnte, vermag ich nicht anzugeben.

1) Strahlelectroden nach Paschen.

2) Pellat fand für die Combination: Ruhendes Metall, Metallsalz, Metallstrahl 0,0 V., wie nach der Leitungsstromtheorie zu erwarten. Ann de Chim. et Phys. (6). 19. p. 556. 1890.

Versuch 1 zwingt, wenn man jene Anschauungsweise aufrecht erhalten will, zu dem Schluss, dass zwischen den beiden; Electrolyten H_2SO_4 und $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Hg}_2\text{SO}_4$ (0,001 normal) die Potentialdifferenz 0,77 V. bestehe und das ist wohl mindestens unwahrscheinlich.¹⁾

Berlin, Physik. Institut d. Univ., Mai 1897.

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**. p. 613. 1888; **4**. p. 129. 1889
M. Planck, Wied. Ann. **40**. p. 561. 1890.

(Eingegangen 29. Mai 1897.)